

UNIVERSITE DU QUEBEC

MEMOIRE PRESENTE A  
UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAITRISE EN SCIENCES DES PATES ET PAPIERS

PAR  
DANIEL MONTPLAISIR  
B. Sc. (CHIMIE)

CUISSON AU SULFITE SEMI-ALCALIN DE BOULEAU BLANC:  
CINETIQUE, MECANISME DE REACTION ET PROPRIETES PAPETIERES

Octobre 1991

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

A Josée, Frédérick et Emilie

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier particulièrement messieurs Claude Daneault et Jacques L. Valade pour leur indispensable et précieuse collaboration.

Mes remerciements vont également au Centre de recherche en pâtes et papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières pour son soutien technique, ainsi qu'au Ministère de l'enseignement supérieur et de la science pour sa contribution financière.

## RESUME

L'utilisation de l'anthraquinone comme additif de cuisson fut destinée initialement aux cuissons kraft et à la soude. La cinétique et les mécanismes de réaction des procédés kraft ainsi qu'à la soude avec anthraquinone furent étudiés et sont maintenant bien connus. L'anthraquinone s'avère être également très efficace lors des cuissons au sulfite semi-alcalin. Par contre, il existe un nombre restreint d'études portant sur la cinétique et les mécanismes de réaction de ce type de cuisson. Cette étude vise donc à approfondir les connaissances portant sur la cinétique et les mécanismes de réaction de délignification du procédé au sulfite semi-alcalin avec anthraquinone. La première étape consiste à postuler différents modèles de réaction de délignification à partir des réactions déjà connues dans la littérature. Un modèle de cinétique fut ensuite déterminé pour chacun des modèles de réaction à partir des équations de cinétique chimique se rattachant au mécanisme de réaction. Tous ces modèles furent mis en compétition jusqu'à l'obtention d'un seul modèle possible. Le modèle résultant commence par une réaction de coupure de la molécule de lignine par l'action de l'anthraquinone et des ions hydroxyles. Ensuite les fragments

résultants sont soit solubilisés par l'action du sulfite de sodium ou condensés en espèce non-soluble. Ces fragments insolubles subissent une délignification résiduelle sous l'action du sulfite de sodium pour enfin devenir soluble et inerte. En ce qui concernent la dissolution de la cellulose et des hémicelluloses, une équation de régression multiple d'ordre 3 fut déterminée afin de modéliser de façon plus empirique ce phénomène. Les connaissances concernant ces réactions de dissolution sont insuffisantes pour l'élaboration d'un modèle basé sur un mécanisme de réaction. A partir des modèles déterminés, les conditions optimales de cuisson furent déterminées. Une étude des propriétés optiques et physiques à ces conditions optimales démontrent qu'il est possible de produire une pâte au sulfite semi-alcalin avec anthraquinone de bouleau blanc dont les propriétés physiques sont supérieures ou équivalentes à celles du procédé kraft de bouleau blanc, à des rendements et des degrés de blancheur beaucoup plus élevés (respectivement jusqu'à 14 et 25 points de plus). Par contre ces pâtes ont un nombre Kappa supérieur aux pâtes kraft (jusqu'à 30 points) ce qui en complique le blanchiment. En comparant les pâtes produites avec et sans anthraquinone, il a été démontré que l'anthraquinone permet d'obtenir un rendement plus élevé pour un même nombre Kappa et que le temps de cuisson est réduit de moitié pour un même nombre Kappa. Economiquement parlant, le procédé au sulfite semi-alcalin avec anthraquinone

permet une économie de 42,24 \$CAN. par tonne de pâte et une augmentation de productivité de 14% pour une pâte aux propriétés physiques équivalentes à une pâte kraft mais à un nombre Kappa beaucoup plus élevé.

## TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS . . . . .	i
RESUME . . . . .	ii
TABLE DES MATIERES . . . . .	v
LISTE DES FIGURES . . . . .	ix
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	xi
NOMENCLATURE . . . . .	xiii
INTRODUCTION . . . . .	1
II. REVUE DE LA LITTERATURE . . . . .	5
2.1 Structure physique du bouleau blanc . . . . .	5
2.2 Structure chimique du bouleau blanc . . . . .	8
2.3 Le procédé SSA-AQ . . . . .	13
2.3.1 Définition . . . . .	13
2.3.3 Réactions de délignification . . . . .	17



2.3.4 Réaction avec la cellulose et les hémicelluloses . . . . .	20
2.3.5 Formation de différents dérivées de l'AQ . . . . .	22
III. MODELISATION . . . . .	26
3.1 Cinétique et mécanismes de délignification . . . . .	26
3.1.1 Revue de la littérature . . . . .	26
3.1.2 Modèle dynamique de délignification . . . . .	30
3.2 Discrimination et estimation . . . . .	39
3.2.1 Discrimination entre les modèles de délignification . . . . .	41
3.2.2 Estimation des paramètres . . . . .	43
3.3 Dissolution de la cellulose et des hémicelluloses . . . . .	44
IV. TECHNIQUES EXPERIMENTALES . . . . .	46
4.1 Préparation des copeaux . . . . .	46
4.2 Appareil de cuisson . . . . .	47
4.3 Cuisson des copeaux . . . . .	49
4.4 Plan expérimental . . . . .	52
4.5 Essais chimiques, optiques et physiques . . . . .	52
V. RESULTATS ET DISCUSSIONS . . . . .	54
5.1 Modélisation . . . . .	54
5.1.1 Résultats expérimentaux . . . . .	54

5.1.2	Discrimination de modèle de délignification . . . . .	56
5.1.3	Dissolution des sucres . . . . .	65
5.2	Optimisation du procédé . . . . .	67
5.2.1	Conditions optimales . . . . .	67
5.2.2	Propriétés papetières . . . . .	77
5.2.2.1	Propriétés chimiques . . . . .	78
5.2.2.2	Propriétés mécaniques . . . . .	83
5.2.2.3	Propriétés optiques . . . . .	86
VI.	CONSIDERATIONS ECONOMIQUES . . . . .	88
6.1	Bilan énergétique . . . . .	88
6.1.1	Bilan thermique du lessiveur . . . . .	88
6.1.2	Chaleur consommée à l'évaporateur . . . . .	92
6.1.3	Energie récupérée à la fournaise de récupération . . . . .	93
6.1.4	Coût énergétique total . . . . .	94
6.2	Matière première . . . . .	95
6.3	Coûts de la liqueur de cuisson . . . . .	96
6.4	Productivité des procédés . . . . .	98
6.5	Bilan total . . . . .	100
	CONCLUSIONS . . . . .	102
7.1	Discrimination de modèle . . . . .	102
7.2	Dissolution des sucres . . . . .	103

7.3 Optimisation du procédé . . . . .	104
7.3.1 Conditions optimales . . . . .	104
7.3.2 Propriétés papetières . . . . .	104
7.4 Considérations économiques . . . . .	106
BIBLIOGRAPHIE . . . . .	107

## LISTE DES FIGURES

1. Distribution des essences au Québec . . . . .	3
2. Cellules ligneuses chez le bouleau et l'épinette . . .	7
3. Structure chimique de la cellulose . . . . .	10
4. Structure des xylanes de feuillus . . . . .	10
5. Structure des glucomannanes de feuillus . . . . .	10
6. Unités monomériques de la lignine . . . . .	12
7. Structure de la lignine du hêtre . . . . .	12
8. Réactions de délignification . . . . .	19
8a. Réaction de condensation . . . . .	19
9. Réaction de l'AQ avec la lignine . . . . .	21
10. Réaction de Peeling . . . . .	23
11. Réaction d'arrêt . . . . .	23
12. Protection par l'AQ . . . . .	23
13. Dérivés de l'AQ . . . . .	24
14. Modèles de délignification . . . . .	33
15. Lessiveur M&K . . . . .	48
16. Structure chimique d'additif quinone . . . . .	51
17. Modèle de délignification D4 . . . . .	58
18. Paramètres vs nombre d'essais . . . . .	63
19. % Lignine observé vs % Lignine prédit . . . . .	64
20. % Sucre total observé vs % Sucre total prédit . . .	68

21. % Lignine vs % Sucre total: Variation de l'alcali actif . . . . .	71
22. % Lignine vs % Sucre total: Variation du rapport Sulfite: alcali actif . . . . .	72
23. % Lignine vs Temps de palier: Variation du rapport Sulfite: alcali actif . . . . .	73
24. Variation du taux d'anthraquinone . . . . .	74
25. % Lignine vs % Sucre total: Variation de la température de palier . . . . .	75
26. % Lignine vs Temps de palier: Variation de la température de palier . . . . .	76
27. Rendement vs Nombre Kappa . . . . .	80
28. Nombre Kappa vs Temps de palier . . . . .	81
29. Rendement vs Temps de palier . . . . .	82
30. Propriétés mécaniques vs Rendement . . . . .	84

## LISTE DES TABLEAUX

1. Structure des cellules du bouleau et du sapin/épinette . . . . .	6
2. Composition chimique du bouleau et du sapin . . . . .	8
3. Principaux procédés alcalins contenant du sulfite de sodium . . . . .	15
4. Caractéristiques des modèles de cinétiques déjà publiées . . . . .	30
5. Variables d'entrée et de sortie des modèles de délignification . . . . .	32
6. Modèle de délignification et cinétique . . . . .	38
7. Espace expérimental . . . . .	39
7a. Plan factoriel $2^3$ . . . . .	40
8. Méthode standard . . . . .	53
9. Résultats expérimentaux de l'étape de discrimination des modèles . . . . .	55
10. Probabilité des modèles . . . . .	57
11. Paramètres du modèle D4C9 . . . . .	62
12. Paramètres de l'équation [5.11] . . . . .	67
13. Conditions optimales de cuisson . . . . .	70
14. Conditions de cuisson pour l'étape d'optimisation . . . . .	78
15. Propriétés chimiques des pâtes . . . . .	78

16. Propriétés mécaniques des pâtes à indice d'égouttage de 400 ml . . . . .	83
17. Comparaison des procédés SSA-AQ, kraft et SSA-AQ . .	85
18. Propriétés optiques des pâtes SSA-AQ . . . . .	86
19. Dimension du lessiveur . . . . .	89
20. Chauffage au lessiveur, procédé SSA-AQ . . . . .	90
21. Chauffage au lessiveur, procédé kraft . . . . .	90
22. Consommation au lessiveur par tonne de pâte . . . . .	91
23. Energie requise pour l'évaporation . . . . .	92
24. Energie récupérée à la fournaise de récupération . .	94
25. Coût énergétique . . . . .	95
26. Coûts du bois . . . . .	96
27. Demande en produits chimiques procédé SSA-AQ . . . .	97
28. Demande en produits chimiques procédé kraft . . . . .	98
29. Comparaison des coûts en produits chimiques . . . . .	98
30. Productivité des procédés au SSA-AQ et kraft . . . . .	99
31. Bilan économique du procédé au SSA-AQ . . . . .	100

## NOMENCLATURE

- AQ : Anthraquinone
- Kraft-AQ: Procédé de cuisson Kraft auquel l'on ajoute une quantité catalytique d'anthraquinone.
- Soude-AQ: Procédé de cuisson à la soude caustique auquel l'on ajoute une quantité catalytique d'anthraquinone.
- SN : Sulfite neutre, procédé de cuisson utilisant le sulfite de sodium à un pH de 7,0 à 9,5.
- SSA : Sulfite semi-alcalin, procédé de cuisson utilisant le sulfite de sodium et le carbonate de sodium à un pH entre 10-12,5.
- SA : Sulfite alcalin, procédé de cuisson utilisant le sulfite de sodium et la soude caustique à un pH entre 12,5 et plus.
- PCM : Pâte chimico-mécanique.
- SSA-AQ : Sulfite semi-alcalin avec anthraquinone.
- OH : Fonction alcool.
- C2 : Carbone en position 2 d'une unité de la cellulose et des hémicelluloses.
- C3 : Carbone en position 3 d'une unité de la cellulose et des hémicelluloses.



- $\beta$ -O-4 : Liaison étherer des positions  $\beta$  et du carbone 4 des monomères de la lignine.
- $\alpha$ -O-4 : Liaison étherer des positions  $\alpha$  et du carbone 4 des monomères de la lignine.
- $\beta$ -5 : Liaison entre les positions  $\beta$  et du carbone 4 des monomères de la lignine.
- $\beta$ -1 : Liaison entre les positions  $\beta$  et du carbone 1 des monomères de la lignine.
- $\beta$ - $\beta$  : Liaison entre deux positions  $\beta$  des monomères de la lignine.
- 5-5 : Liaison entre deux positions carbone 5 des monomères de la lignine.
- 4-O-5 : Liaison étherer des positions carbone 4 et carbone 5 des monomères de la lignine.
- $\alpha$ - $\beta$  : Liaison entre les positions  $\alpha$  et  $\beta$  des monomères de la lignine.
- SNSC : Sulfite neutre semi-chimique, procédé chimico-mécanique utilisant le sulfite de sodium à un pH entre 7,0-9,5.
- MQ : Intermédiaire de réaction méthide quinone.
- AHQ : Anthrahydroquinone.
- ODP : Séquence de blanchiment comprenant les stages oxygène, bioxyde de chlore et peroxyde d'hydrogène.

- ODED : Séquence de blanchiment comprenant les stages oxygène, bioxyde de chlore, extraction alcaline suivie d'un deuxième stage au bioxyde de chlore.
- CED : Séquence de blanchiment comprenant les stages chlore, extraction alcaline suivie d'un stage au bioxyde de chlore.
- CEDED : Séquence de blanchiment comprenant les stages chlore, extraction alcaline, bioxyde de chlore suivie d'une deuxième séquence extraction alcaline, bioxyde de chlore.
- C/DEDED : Séquence de blanchiment comprenant les stages chlore substitué partiellement par le bioxyde de chlore, extraction alcaline, bioxyde de chlore suivie d'une deuxième séquence extraction alcaline, bioxyde de chlore.
- $\text{OH}^-$  : Ion hydroxyle.
- THAQ : Tétrahydroanthraquinone.
- DDA : Dihydroxydihydroanthracène.
- SAQ : Anthraquinone soluble.
- \$CAN : Dollar canadien.
- \$U.S. : Dollar américain.

## CHAPITRE I

### INTRODUCTION

L'industrie des pâtes et papiers utilisaient traditionnellement les procédés kraft et au bisulfite pour la production de pâtes chimiques de qualité supérieure. Ces procédés ont pour principal désavantage un rendement très bas ( $< 50\%$ ). Dans un but d'économie du bois, il est important de développer de nouveaux procédés permettant d'obtenir des rendements plus élevés pour une qualité de pâte équivalente aux procédés plus traditionnels. La découverte de Holton (1) concernant l'effet catalytique de l'anthraquinone (AQ) lors des cuissons alcalines ouvrit les portes à une amélioration du procédé kraft en plus de permettre à de nouveaux procédés d'émerger. Le procédé au sulfite semi-alcalin avec AQ (SSA-AQ) est l'un de ceux là.

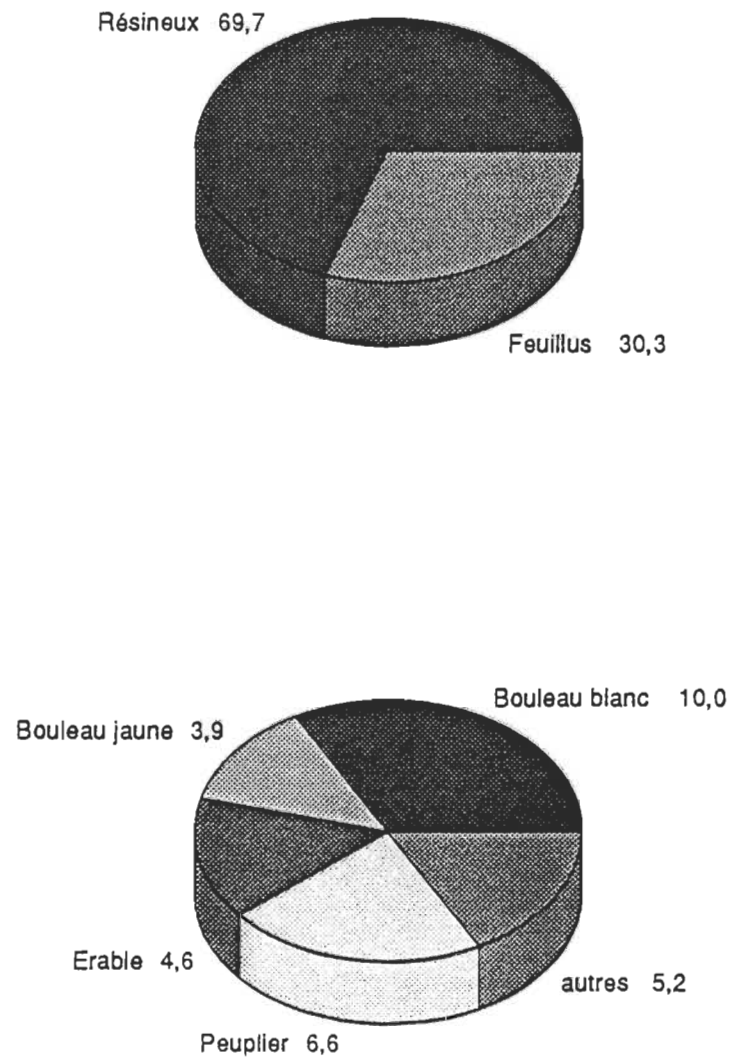
La cinétique des procédés kraft-AQ et à la soude-AQ est bien connue (2-5) contrairement au procédé au SSA-AQ. Le but premier de cette recherche est donc d'étudier la cinétique de délignification de ce dernier procédé afin de mieux connaître l'effet et l'interaction de la concentration des produits chimiques, du temps de cuisson et de la température maximale.

Cette étude consiste, dans un premier temps, à mettre au point un modèle de cinétique chimique basé sur un mécanisme de réaction de délignification. Plusieurs modèles sont suggérés et une étude discriminatoire déterminera lequel est le plus près de la réalité. Du même coup la cinétique et le mécanisme de délignification seront mieux connus. La dissolution de la cellulose et des hémicelluloses est également modélisée, afin de pouvoir prédire quelles seront les conditions optimales de cuisson.

Le deuxième objectif est d'optimiser le procédé. A partir des modèles obtenus pour la délignification ainsi que pour la dissolution de la cellulose et des hémicelluloses, les conditions optimales sont déterminées comme étant celles où le taux de lignine est minimum pour un rendement maximum. Le temps de cuisson sera également minimisé. Le but de cette optimisation est de produire une pâte au SSA-AQ dont les propriétés papetières sont équivalentes ou supérieures à celles des pâtes kraft à un rendement supérieur. Le volet économique est également pris en considération.

De plus, ce procédé sera appliqué à une essence feuillue plus ou moins utilisée lors de la fabrication de pâte chimiques, le bouleau blanc. L'abondance de cette essence au Québec (figure 1) ainsi que sa proximité des usines sont des avantages économiques indéniables qui favorisent une plus

Figure 1. Distribution des essences au Québec



grande utilisation de ce feuillu. Le bouleau blanc représente 10,0% du volume marchand brut (6), il est par conséquent le feuillu le plus abondant au Québec.

Cette recherche poursuit donc plusieurs buts:

- 1- Etudier les mécanismes et la cinétique de délignification du procédé au SSA-AQ par modélisation mathématique.
- 2- Etablir un modèle permettant également de prédire la dissolution de la cellulose et des hémicelluloses lors des cuissons au SSA-AQ.
- 3- A partir des modèles, optimiser le procédé afin d'obtenir un taux de lignine dans la pâte minimal pour un rendement maximal tout en tenant compte du temps de cuisson.
- 4- Ces dernières conditions devraient permettre de produire une pâte aux propriétés papetières équivalentes aux pâtes kraft pour un rendement supérieur.
- 5- L'utilisation du bouleau permettra de vérifier l'applicabilité d'un procédé chimique à haut rendement à une ressource forestière de grande disponibilité.

Dans le chapitre suivant, la structure physique et chimique du bouleau blanc ainsi que le procédé au SSA-AQ seront mieux définis.

## CHAPITRE II

### REVUE DE LA LITTERATURE

#### 2.1 Structure physique du bouleau blanc

La densité élevée du bouleau blanc ( $0,53 \text{ g/cm}^3$ ) comparativement au sapin et à l'épinette ( $0,35\text{-}0,40 \text{ g/cm}^3$ ) permet, à rendement constant, de produire de 25 % à 30 % plus de pâte par mètre cube de bois utilisé.

La différence majeure entre les feuillus et les résineux se situe au niveau de la longueur de la fibre (Tableau 1). Les fibres de bouleau ont une longueur de 1,5 mm comparativement à 3,5 mm pour les trachéides du sapin/épinette. Cette différence a des implications directes sur les propriétés papetières des pâtes chimiques. Les pâtes de feuillus ont généralement des propriétés mécaniques plus faible que les pâtes de résineux.

De plus la fibre de bouleau se distingue par un diamètre moins important que le sapin/épinette. Le diamètre est de  $20 \mu\text{m}$  pour le bouleau et de  $35 \mu\text{m}$  pour le sapin/épinette. Le rapport de la longueur sur le diamètre ( $L/D$ ) est moins important pour le bouleau ( $L/D=70$ ) que pour le sapin/épinette ( $L/D=100$ ) ce qui résulte en une fibre plus grossière que le résineux.

	Sapin/Épinette		Bouleau blanc		
	Trachéide	Parenchyme	Fibre	Vaisseau	Parenchyme
Longueur des fibres (mm)	3,5	0,12	1,5	1,0	0,12
Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	35	12	20	65	12
Facteur L/D	100	10	70	15	10
Épaisseur de la paroi ( $\mu\text{m}$ )	1,5	1,0	3,8	2,7	1,0
Volume cellule (%)	90	10	76	11	13
Densité ( $\text{g/cm}^3$ )	0,35-0,40		0,53		

Tableau 1. Structure des cellules du bouleau et du sapin/épinette (7)

La paroi de la fibre de bouleau a une épaisseur de 3,8  $\mu\text{m}$  tandis que celle du sapin/épinette est de 1,5  $\mu\text{m}$ . Ceci a pour conséquence que la fibre de bouleau est beaucoup plus rigide que celle des résineux.

L'arrangement des cellules est également différent chez le bouleau. Le résineux possède deux types de cellules, soit les fibres trachéides (90% de sa structure) et les cellules de parenchymes de rayon (10% de sa structure). La structure des résineux est donc très uniforme et simple. La structure du bouleau est plus complexe. Le bouleau est composé d'un plus grand nombre de cellules dont les fibres (76%), les vaisseaux (11%) et les cellules de parenchymes (13%). On peut constater sur la figure 2 les différentes cellules pour le bouleau et le sapin/épinette. Les vaisseaux sont des cellules non-fibreuses, courtes, jointes une à une en série verticale. Les cellules de parenchymes sont de petites cellules courtes juxtaposées les unes sur les autres. Cette plus grande diversité rend le bois



Figure 2. Cellule ligneuses chez le bouleau  
et l'épinette

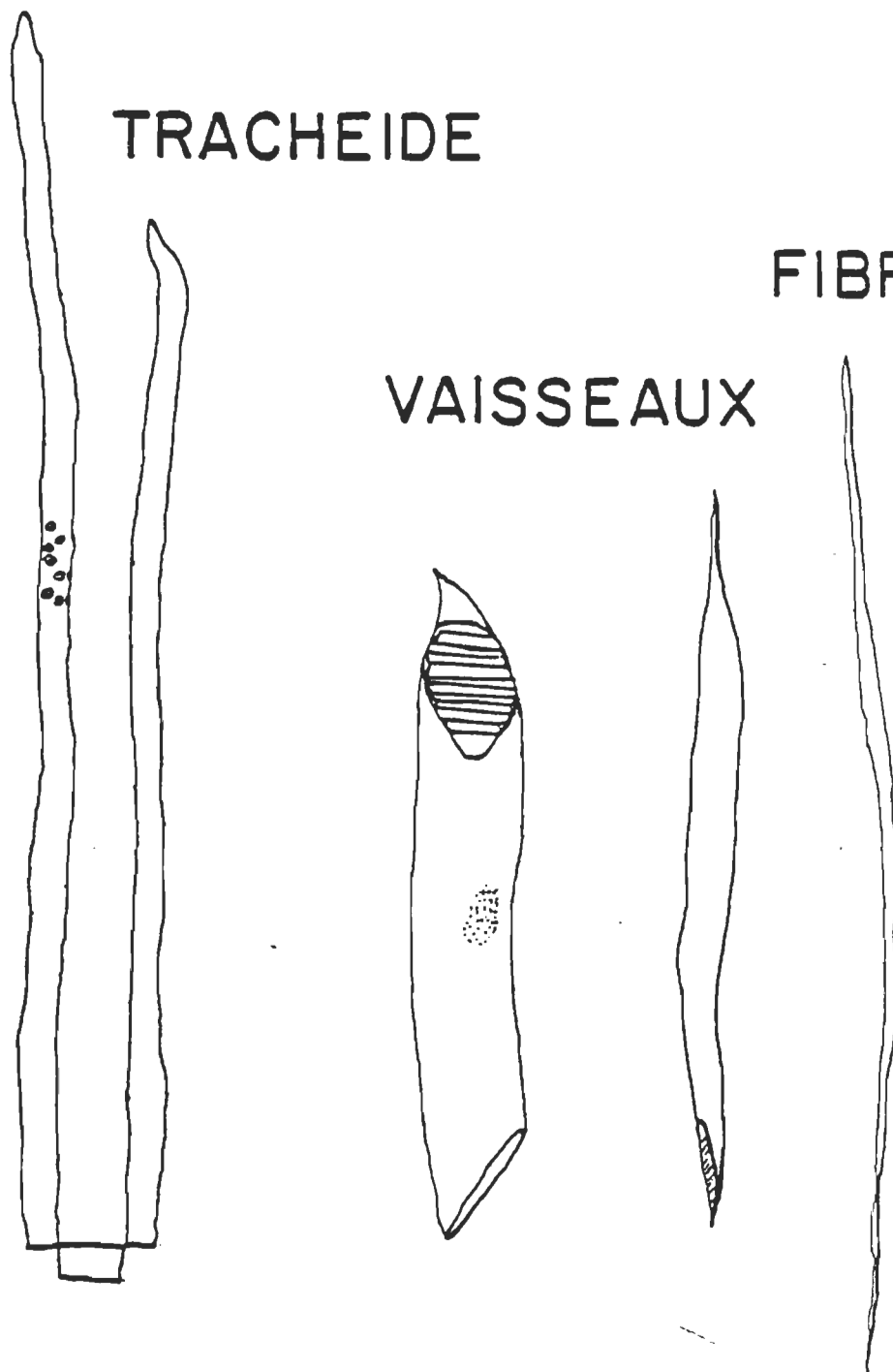
EPINETTE

BOULEAU

TRACHEIDE

FIBRE

VAISSEAUX



de feuillus plus hétérogène dans sa structure.

## 2.2 Structure chimique du bouleau blanc

Le bois est constitué de trois types de polymère soit la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Les deux premiers sont constitués de longue chaîne de polyoses tandis que la lignine est un haut polymère à structure aromatique caractérisé par de nombreux groupements méthoxyles et hydroxyles dont une certaine partie est phénolique.

% Bois		Sapin		Bouleau		Différence (Bouleau-Sapin)	
Cellulose		42		42		0	
Lignine		29		19		-10	
Hémicellulose	Xylane	27	9	38	35	+11	+26
	Glucomannane		18		3		-15
Extractible		2		1		-1	

Tableau 2. Composition chimique du bouleau et du sapin (8)

Le bois de bouleau contient 19% de lignine, 42% de cellulose et 38% d'hémicellulose. Le sapin a une teneur de 29% en lignine, 42% pour la cellulose et 27% d'hémicellulose (8). En général les feuillus contiennent moins de lignine et plus d'hémicellulose que les résineux, ceci permet d'obtenir une pâte à plus faible teneur en lignine à rendement constant.

La cellulose est constitué de longues chaînes de motifs cellobioses constitués de deux unités de  $\beta$ -D-glucoses (9),

comme l'on peut voir sur la figure 3. La structure est exactement la même peut importe l'essence du bois.

Les hémicelluloses des feuillus, tel le bouleau, sont constitués principalement de xylane et d'une petite quantité de glucomannane.

La chaîne principale des xylanes est constituée d'unités xylose liées les unes aux autres par des liens  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glycosidiques. Cette chaîne est fragmentée à intervalle irrégulier par des groupements acides 4-O-méthyle glucuronique par une liaison  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2)-glycosidique avec les unités xylose (10). Plusieurs fonctions alcools (OH), particulièrement en C2 et C3, du xylose sont substituées par des groupements acétyls. Un segment O-acétyle-4-O-méthylglucuronoxylane est représenté à la figure 4.

La structure chimique des glucomannanes est beaucoup plus simple, comme on peut le constater à la figure 5, que celle des xylanes. Elle est composée, tout simplement, d'unité mannose et glucose lié par une liaison  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glycosidique. Plus particulièrement pour le bouleau, le rapport glucose : mannose est de 1:1 (9).

L'étude de la structure de diverse lignine a permis d'isoler trois monomères différents. Il s'agit de trois monomères constitués de chaînes phénylpropanes comprenant une

Figure 3. Structure chimique de la cellulose.

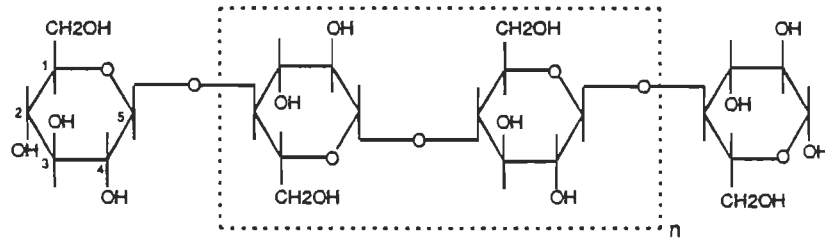


Figure 4. Structure des xylanes de feuillus.

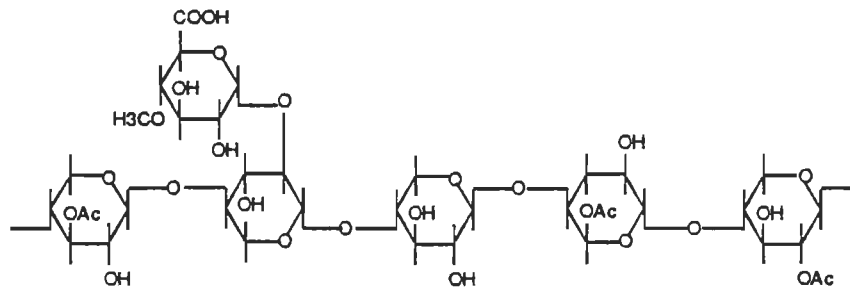
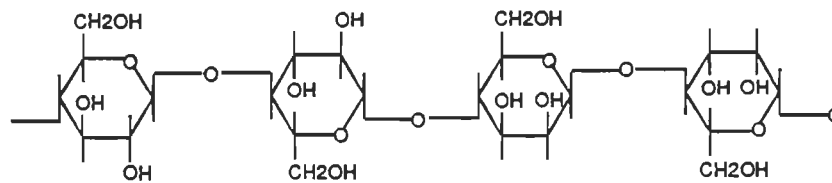


Figure 5. Structure des glucomannanes de feuillus



fonction alcool en position para. Par contre, ils se distinguent par le nombre de groupements méthoxyle. Le premier de ces monomères, le p-hydroxyphénylpropane, ne contient aucun méthoxyle, comme on peut voir à la figure 6. Les unités guaiacylpropanes et syringylpropanes contiennent respectivement 1 et 2 méthoxyles. Ces deux derniers sont les constituants principaux des résineux et des feuillus tandis que les espèces herbacées contiennent les trois motifs.

Les résineux sont principalement constitués d'unités guaiacyl mais ils peuvent contenir également quelques motifs syringyls. Les feuillus, tel le bouleau, contiennent un beaucoup plus grand nombre d'unités syringyl. Le rapport guaiacyl : syringyl varie de 4:1 à 1:2. On peut constater à la figure 7 un exemple de structure de la lignine d'un feuillu, plus particulièrement pour le hêtre (10), on constate que l'unité syringylpropane est présente en grande quantité.

On peut également remarquer sur la figure 7 que les liaisons entre les unités sont principalement du type  $\beta$ -O-4 et  $\alpha$ -O-4. On retrouve également des liaisons  $\beta$ -5,  $\beta$ -1,  $\beta$ - $\beta$ , 5-5, 4-O-5 et  $\alpha$ - $\beta$ , dans les sections subséquentes les liaisons  $\beta$ -O-4 et  $\alpha$ -O-4 qui seront principalement le point de notre intérêt étant donné leur importance.

Figure 6 . Unités monomériques de la lignine.

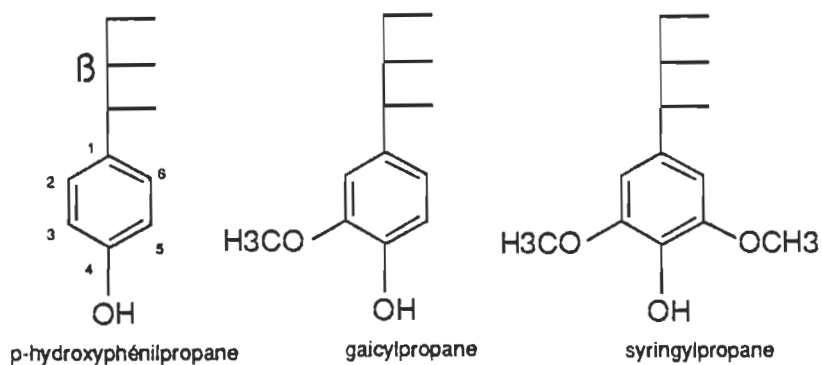
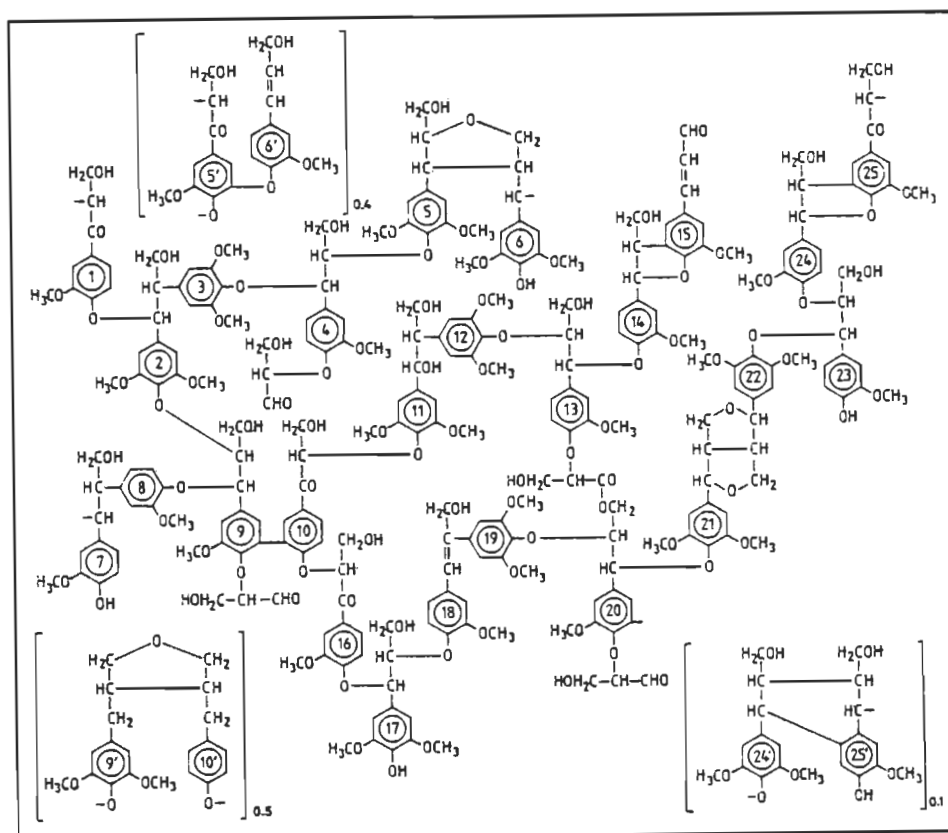


Figure 7. Structure de la lignine du Hêtre.



Il est également important de noter que la fonction phénol peut être libre ou transformée en liaison éther. Ceci aura des conséquences importantes lors des réactions de délignification des cuissons au SSA-AQ.

## **2.3 Le procédé SSA-AQ**

### **2.3.1 Définition**

On utilise présentement diverses nomenclatures pour différencier les procédés utilisant le sulfite de sodium en milieu alcalin. Kettunen et al. (11) utilise la nomenclature sulfite neutre lorsque l'on utilise le sulfite de sodium accompagné de carbonate de sodium et sulfite alcalin lorsque le carbonate est remplacé par l'hydroxyle de sodium (soude). Par contre McLeod (12) préfère utiliser plutôt le terme sulfite alcalin même si l'on emploie le carbonate de sodium comme base. Le but de cette nomenclature est de mettre en évidence que le pH de ce type de cuisson est clairement alcalin ( $\text{pH} \approx 10-12,5$ ) contrairement au procédé au sulfite neutre semi-chimique (SNSC ou NSSC) dont le pH est plus près de la neutralité ( $\text{pH} \approx 7-9,0$ ). Il y a donc une confusion évidente en ce qui concerne la nomenclature de ces différents procédés lorsque l'on consulte la littérature.

Etant donné que la nomenclature semble confuse, il est donc important de définir les termes utilisés dans ce présent

travail. Lorsque l'on réfère au procédé SNSC, le terme sulfite neutre est employé parce que le pH de la liqueur blanche varie entre 7 et 9, donc neutre ou très près de la neutralité. On considère que le terme sulfite neutre (SN) s'applique pour des cuissons donc le pH de départ est entre 7 et 9, peu importe si on utilise ou non de la soude ou du carbonate de sodium en petite quantité. Le terme sulfite semi-alcalin (SSA) réfère plutôt à un pH de départ entre 10 et 12,5, la base utilisée est exclusivement le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). On parlera de sulfite alcalin (SA) lorsque la base utilisée est majoritairement de l'hydroxyle de sodium ( $\text{NaOH}$ ) avec ou sans carbonate de sodium et que le pH sera situé entre 10 et 13,7. Ceci est résumé au Tableau 3.

Les cuissons au SN, plus particulièrement SNSC, sont utilisés dans la production de pâte à haut rendement (75%-80%). La charge chimique est de 8 à 14% en sulfite de sodium (g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ /g bois sec) et de 2,5 à 5% en soude caustique ou en carbonate de sodium. La température maximale est située entre 160 et 170 °C et le temps de palier entre 15 et 35 minutes (13).

Contrairement au procédé SNSC, les cuissons au SSA et SA avec AQ sont, jusqu'à maintenant, destinées à la production de pâte chimique à rendement moyen (60-65%). L'alcali actif est de l'ordre de 17 à 24% en équivalent  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{NaOH}$  et le rapport



sulfite:alcali actif a été optimisé entre 0,8 et 0,9 (11-12). Les températures de palier se situent entre 160 et 180 C, le temps de palier entre 60 et 300 minutes.

Procédé	pH de départ	Alcali Actif (g Na <sub>2</sub> O/g bois sec)	Base	AQ
Sulfite neutre (SN)	7-9	4-8	NaOH et/ou Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	avec ou sans AQ
Sulfite semi-alcalin (SSA)	10-12,5	17-24	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	avec AQ
Sulfite alcalin (SA)	10-13,7	17-24	NaOH	avec AQ

Tableau 3. Principaux procédés alcalins contenant du sulfite de sodium

### 2.3.2 Propriétés papetières

Les pâtes produites par le procédé au SSA-AQ sont généralement comparées aux pâtes kraft en terme de propriétés mécaniques. Il a été rapporté par Kettunen et al. (11) que le procédé au SSA-AQ de pin nous permet d'obtenir des pâtes ayant des propriétés mécaniques comparables aux pâtes kraft à l'exception de la déchirure qui est de 15 à 30% moins élevée. De plus le rendement de ces pâtes au SSA-AQ est plus élevé de 8 à 10 points que leur homologue au sulfate (kraft). Les propriétés optiques sont également supérieures, la blancheur ISO se situe entre 40 et 53% comparativement à 19 et 30% pour les pâtes kraft. L'aptitude au blanchiment de ses pâtes s'est avérée excellente dans des séquences ODP (Oxygène, Bioxyde de chlore et Peroxyde d'hydrogène) et ODED (Extraction alcaline), des blancheurs respectivement de 85% et 88% ont été obtenues.

Ceci est comparable au procédé kraft mais le rendement après blanchiment est de 4 à 5 points supérieur.

McDonough et al. (15) en arrivent approximativement aux mêmes conclusions pour le pin du sud. Les propriétés physiques sont équivalentes à l'exception de la déchirure et le rendement est de 6 à 8 points supérieur. Par contre les pâtes au SSA-AQ, avec une séquence de blanchiment CED (Chlorination, Extraction et bioxyde de chlore), atteignent une blancheur équivalente à une pâte kraft (90% ISO) blanchie à l'aide d'une séquence CEDED. Par ailleurs, l'on doit ajouter une plus grande charge de chlore au stade de chloration pour le procédé au SSA-AQ. McLeod (16) obtient des résultats similaires à partir d'épinette noire, de sapin douglas et de sapin beaumier, avec une séquence de blanchiment C/DEDED.

Pour ce qui est des feuillus, les études sont beaucoup moins nombreuses, Ojanen et al. (14) ont utilisés le bouleau et McLeod (12) le tremble. Le bouleau nous donne encore des pâtes au SSA-AQ dont la déchirure est de 17 à 25% inférieure aux pâtes kraft correspondantes. La blancheur se situe au environ de 50 à 52% ISO comparativement à 24% ISO pour les pâtes au sulfate. Le rendement est de 6 à 8 points supérieur aux pâtes kraft. Le blanchiment requiert une délignification à l'oxygène préliminaire si l'on veut obtenir un résultat similaire aux pâtes kraft dans une séquence C/DEDED. Ceci est dû à un nombre

Kappa beaucoup plus élevés, 40 à 58 pour le procédé au SSA-AQ comparativement à 24,1 pour le procédé kraft. Pour ce qui est du tremble, le rendement est supérieur de 10 points et les propriétés mécaniques et optiques sont similaires à celle du procédé au sulfate pour les pâtes blanchies.

### 2.3.3 Réactions de délignification

Les réactions chimiques impliquées dans le procédé au SSA-AQ sont majoritairement des réactions de coupure de liaison  $\alpha$ - et  $\beta$ -éther aryl des monomères phénoliques de la lignine. Ces réactions sont illustrées à la figure 8. La majorité des liaisons (80%) sont du type non-phénoliques et ne peuvent être coupées dans les conditions normales de mise en pâte au SN et au SSA (17). Par contre, l'utilisation de l'AQ permet de rompre ses liens et de produire une pâte à faible pourcentage de lignine.

En condition alcaline, l'unité phénolique 1a forme l'intermédiaire méthide quinone 3 (MQ). En l'absence de nucléophile, le groupement  $\gamma$ -carbinol est éliminé sous forme de formaldéhyde pour obtenir le produit 4 qui est stable en milieu alcalin mais qui peut être sulfoné en présence d'ion sulfite (17).

Par contre en présence d'ion sulfite, il a été observé par Gellerstedt et Gierer (18) que l'intermédiaire MQ est converti

rapidement au produit  $\gamma$ -sulfoné 5 et ensuite le produit disulfoné 6 est lentement formé.

En présence d'anthraquinone, la réaction est différente. Suckling (19) rapporte que la forme réduite de l'AQ, l'anthrahydroquinone (AHQ) favorise la coupure de la liaison  $\beta$ -éther des unités phénoliques. Le mécanisme proposé suggère qu'il y aurait addition d'AHQ sur l'intermédiaire MQ 3 pour formé l'intermédiaire 7 et par la suite la liaison  $\beta$ -éther est éliminée. Il y a également régénération de l'AQ. Le produit 8 est formé et peut être sulfoné pour former le fragment 9.

Il a été également proposé (20) que l'AQ agit également comme un agent oxydant des composantes du bois tel que les  $\beta$ -éthers aryls d'unité non-phénolique 2. La fonction alcool en  $\alpha$  est oxydée par l'AQ en carbonyle pour ensuite, par élimination du groupement  $\beta$ -éther aryl et sulfonation, nous donner les fragments sulfonés 10 et 11. Lors de cette réaction l'AQ est réduite en AHQ.

Des réactions de condensation des fragments non sulfonés tel que l'intermédiaire méthide quinone 3 sont également possibles tel que le démontre la figure 8a.

On peut donc résumer les réactions de délignification SSA-AQ comme suit:

Figure 8. Réactions de délignification.

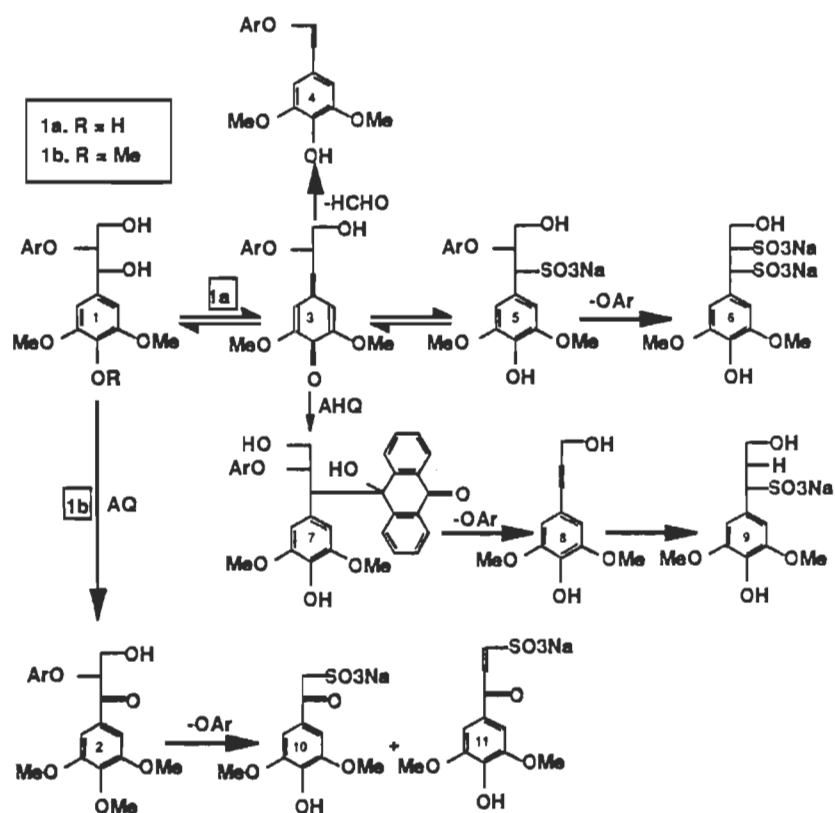
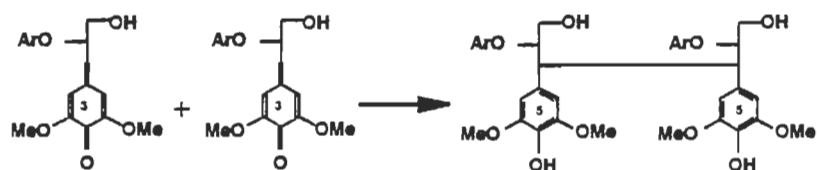


Figure 8a. Réaction de condensation.



1- Les liaisons  $\beta$ -éthers phénoliques sont rompus par l'action de la forme réduite de l'AQ, l'AHQ et le fragment résultant est sulfoné. L'AQ est ainsi régénérée à partir de l'AHQ.

2- Les liaisons  $\beta$ -éthers non-phénoliques sont rompues par l'action oxydante de l'AQ et les produits de réaction sont également sulfonés. L'AQ est ainsi réduite en AHQ.

3- Par l'action des ions sulfites, le produit 6 peut également être formé via l'intermédiaire MQ.

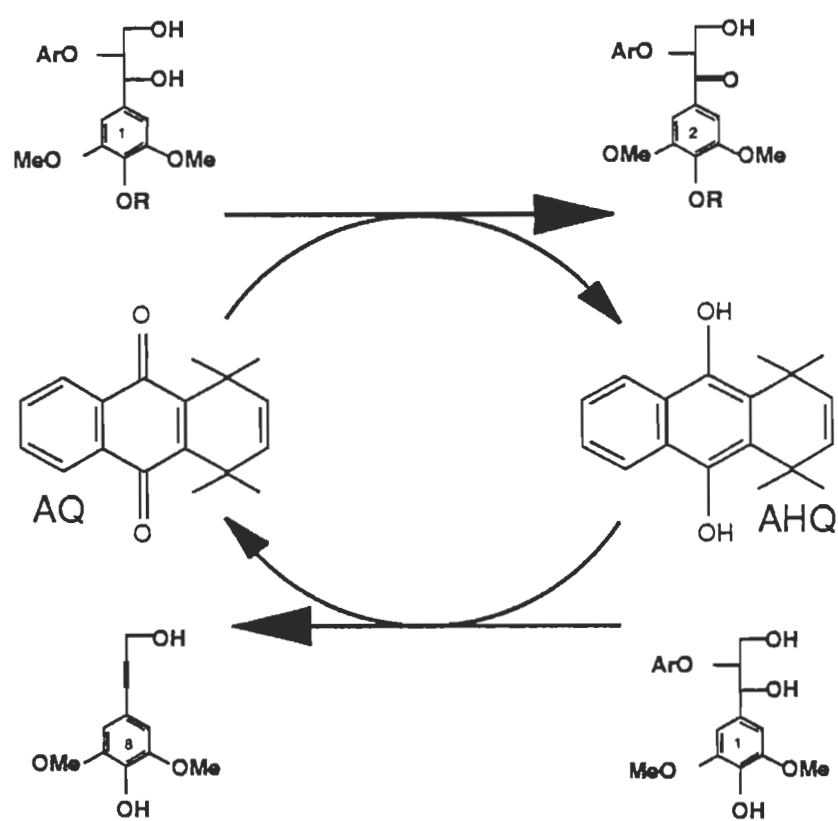
4- L'intermédiaire MQ 3 peut également être impliqué dans des réactions de condensation qui résultent en la formation de lignine résiduelle.

Les réactions de l'AQ avec les éthers phénoliques et non-phénoliques sont schématisées sur la figure 9. La figure 9 met en évidence que l'AQ agit comme un catalyseur redox lors des cuissons SSA-AQ. L'AQ est réduite en AHQ par réaction avec les  $\beta$ -éthers non-phénoliques et l'AHQ est oxydée en AQ par la coupure des  $\beta$ -éthers phénoliques.

#### **2.3.4 Réaction avec la cellulose et les hémicelluloses**

Il est reconnu que lors des cuissons alcalines (pH $\approx$ 13) l'anthraquinone joue un rôle de protection des chaînes de cellulose et des hémicelluloses contre la réaction de Peeling (2). L'AQ oxyde l'extrémité réductrice (fonction aldéhydes)

Figure 9. Réactions de l'AQ avec la lignine.



des chaînes de polyosides en acides carboxyliques, du même coup l'AQ est réduite en AHQ. Ceci a pour effet d'empêcher ou d'arrêter la réaction de Peeling.

Par contre, aucune étude fondamentale des réactions de la cellulose ou des hémicelluloses en milieu SSA et SSA-AQ n'a été effectuée (3). On doit tenter d'expliquer le rôle protecteur de l'AQ en extrapolant l'explication donnée pour les cuissons alcalines. On peut voir sur la figure 10 que la réaction de Peeling est une réaction qui dégrade la chaîne de cellulose en s'attaquant à l'extrémité réductrice de la chaîne. La chaîne est ainsi dégradée par l'extrémité jusqu'à ce que s'effectue la réaction d'arrêt tel que présenté à la figure 11 ou jusqu'à l'intervention de l'AQ tel que l'on peut voir à la figure 12. L'AQ et ses dérivés empêche la réaction de Peeling en oxydant l'extrémité réductrice des chaînes en acide carboxylique.

#### **2.3.5 Formation de différents dérivées de l'AQ**

En milieu alcalin l'anthraquinone peut être interconverti en différentes espèces. Sur la figure 13 (2a1), tous les composés situés sur une même ligne horizontale sont d'un même degré d'oxydation et ce dernier augmente si on se déplace vers le haut.

On voit sur la figure 13 que l'AQ peut être réduit en différents dérivés dont le dihydrodihydroxyanthracene (DDA)



Figure 10. Réaction de Peeling.

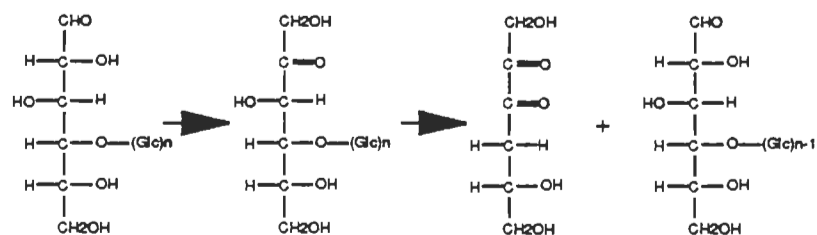


Figure 11. Réaction d'arrêt.

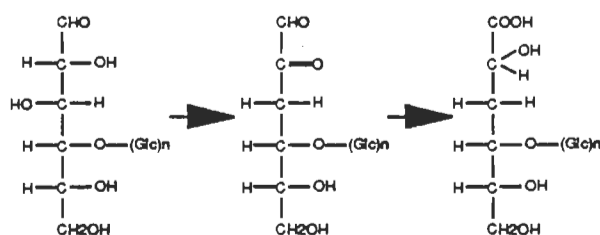


Figure 12. Protection par l'AQ.

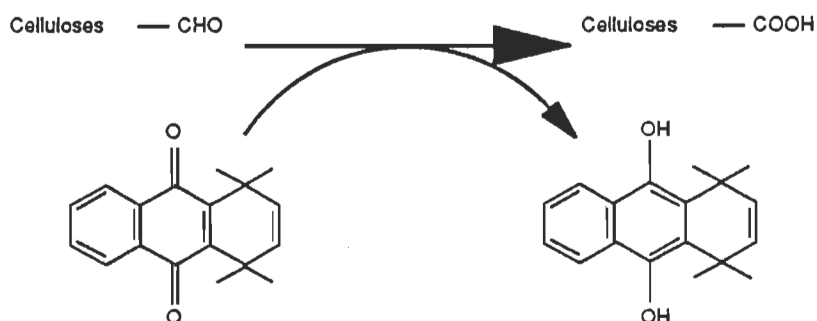
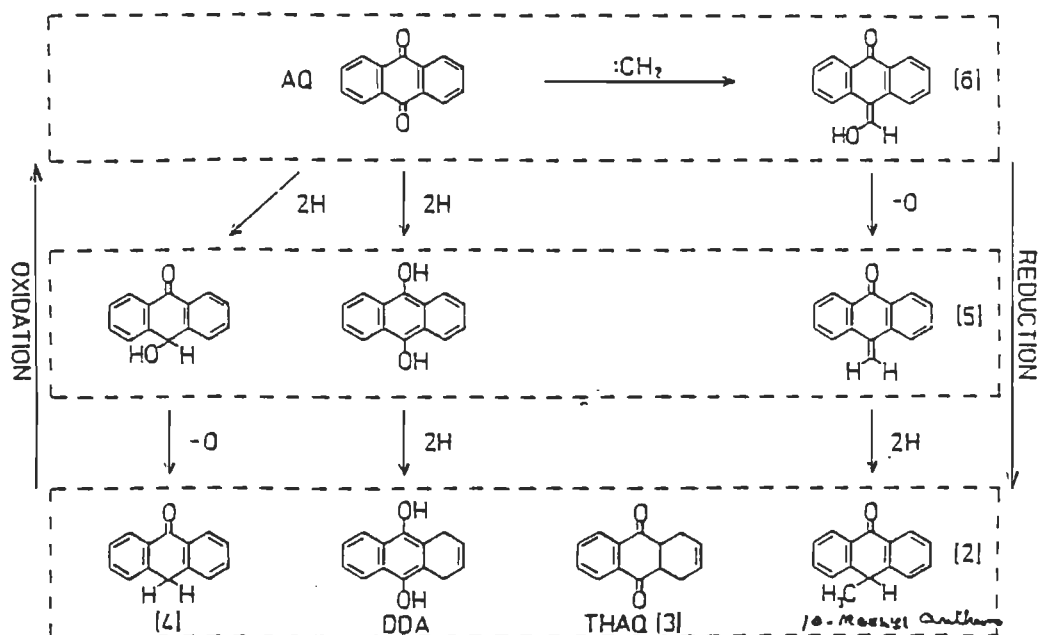


Figure 13. Dérivés de l'AQ



plus communément appelé Anthraquinone soluble (SAQ). Le SAQ est le dérivé d'AQ le plus utilisé comme additif des cuissons alcalines étant donné sa solubilité dans les solutions alcalines chaudes. De plus le DDA est généralement plus efficace comme additif au cuisson alcaline.

Toutes ces dernières réactions seront très utiles lors de l'étape de modélisation pour la mise en forme des propositions de mécanismes de réactions.

## CHAPITRE III

### MODELISATION

#### 3.1 Cinétique et mécanismes de délignification

##### 3.1.1 Revue de la littérature

Les études de cinétique de délignification du procédé au SSA-AQ et au SN-AQ, effectuées jusqu'à maintenant, représentent le procédé de délignification comme étant une réaction en une seule étape et étape pouvant s'exprimer selon l'équation 3.1 :

$$-\frac{dL}{dt} = kC^m L^n \quad [3.1]$$

où  $dL/dt$  est exprimé en g de lignine réagi par 100 g de bois sec par minute,  $L$  exprimé en g de lignine dans la pâte par 100 g de bois sec,  $C$  est la concentration de produit chimique (ex.: sulfite, carbonate...etc...),  $k$  est la constante de proportionnalité et  $m$  et  $n$  sont des constantes souvent appelées ordre de réaction.

La constante de proportionnalité  $k$  est dépendante de la température selon l'équation d'Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad [3.2]$$

où A est une constante appelée facteur préexponentiel,  $E_a$  représente l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfait et T la température en Kelvin. En substituant l'équation [3.2] dans [3.1] nous obtenons la relation [3.3]:

$$-\frac{dL}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} C^m L^n \quad [3.3]$$

qui représente l'équation généralement utilisée lors des études de cinétique de délignification antérieure.

Ojanen et al. (14) ont étudiés la cinétique de délignification des cuissos au SSA-AQ de pin et de bouleau à un pH de 11,6 et une température de 175°C. La température et la concentration de sulfite et de carbonate de sodium étant constante l'équation [3.4] qui découle directement de l'équation [3.1] prend la forme suivante :

$$-\frac{dL}{dt} = kL^n \quad [3.4]$$

Pour le pin (*Pinus silvestris*) la constante  $k$  a une valeur de 580 pour la délignification principale et de 201 pour la délignification résiduelle. La constante  $m$  prend respectivement les valeurs de 0,356 et 0,877. Pour le bouleau les constantes  $k$  sont de 345 et 77 respectivement pour la délignification principale et résiduelle et les valeurs de  $m$  sont de 0,437 et 1,227. Dans les deux cas la délignification principale est environ 3 fois plus rapide que la délignification résiduelle si l'on compare les constantes  $k$  et la concentration en produit chimique a une plus grande influence sur la délignification résiduelle si l'on compare les constante  $m$ . La lignine du bouleau est dissoute plus lentement, environ 40% moins rapide, que celle du pin si l'on compare les courbes de délignification obtenues à partir des équations.

L'équation [3.2] fût ensuite appliqué à l'équation [3.4] dans le cas du pin. L'énergie d'activation résultante prend la valeur de 156 kJ/kmol·°K.

Eagle et McDonough (21) ont étudiés la délignification du pin loblolly à un pH de 10 et pour une température variant de

160 à 180 °C. L'énergie d'activation obtenue est de 143.4 kJ/g mole, la constante de réaction A a pour valeur  $1,249 \times 10^{13}$  et les ordres de réactions respectivement pour la lignine et la concentration en sulfite de sodium sont de 2,2 et de 0,5. McDonough (22), lors d'une étude de la cinétique de la délignification résiduelle du pin du sud à température constante (180°C), obtint une valeur de  $1,2 \times 10^{-3}$  pour la constante k et des ordres de réaction de 2, 0,75, 0,18 et 0,1 respectivement pour la lignine, la concentration de sulfite, la concentration en ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) et enfin la charge en AQ.

Keskin et Kubes (23) ont obtenu, pour des températures s'échelonnant de 165 à 180 °C et à concentrations chimiques constantes, une énergie d'activation de 130 kJ/mole, une constante A de  $1,78 \times 10^{12}$  et l'ordre de réaction pour la lignine est de 2,1 comparativement à 181 kJ/mole,  $7,74 \times 10^{17}$  et 1,7 sans AQ. L'AQ diminue l'énergie d'activation ce qui contribue à augmenter la vitesse de délignification. L'augmentation de la constante A et de l'ordre de réaction de la lignine provoquée par l'ajout d'AQ contribue également à augmenter la vitesse de délignification si l'on se réfère à l'équation [3.3].

Tous ces modèles ont pour principale lacune de ne pas expliquer simultanément l'effet de toutes les variables du procédé au SSA-AQ. Comme on peut voir sur le tableau 4, il y

a toujours une ou plusieurs conditions de cuisson qui sont constantes afin de rendre possible l'application de l'équation générale de réaction en une étape telle la formule [3.3].

Auteur(s)	Equation	Temps	Température	Concentration en Sulfite	Concentration en OH	Concentration en AQ
Ojanen et al. (14)	[3.4]	✓	✓			
Eagle et McDonough (21)	[3.3]	✓	✓	✓		
McDonough (22)	[3.1]	✓		✓	✓	✓
Kestin et Kubes (23)	[3.3]	✓	✓			

Tableau 4. Caractéristiques des modèles de cinétiques déjà publiées

Afin de pouvoir étudier simultanément l'effet du temps, de la température et de la concentration de tous les produits chimiques impliqués dans le procédé, l'approximation à une réaction de délignification en une étape est à rejeter. Le présent travail vise essentiellement à développer un modèle cinétique basé sur le mécanisme de réaction de délignification qui pourrait s'avérer plus complet que les modèles précédents.

### 3.1.2 Modèle dynamique de délignification

On entend par modèle dynamique un modèle qui explique à la fois les mécanismes et la cinétique de réaction. Donc pour un mécanisme de réaction postulé, on détermine les équations de cinétique de réaction s'y rattachant pour ensuite résoudre ce système d'équations et ainsi obtenir un modèle mathématique qui



permet de prédire la teneur en lignine de la pâte produite en fonction des conditions de cuisson.

Les conditions de cuisson sont le temps (minutes), la température (°C) de palier, l'alcali actif (AA), le rapport sulfite:alcali actif (S:AA) et la charge en anthraquinone (AQ). L'alcali actif représente la totalité du sulfite ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) et du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) en équivalent oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) et est exprimé en pourcentage par rapport au bois sec. Le rapport sulfite:alcali actif indique la part que le sulfite représente par rapport à l'alcali actif (ex: S:AA = 0,9:1 signifie que l'AA est composé à 90% de sulfite de sodium et à 10% de carbonate de sodium). La charge en AQ (%AQ) est exprimé en pourcentage par rapport au bois sec.

Les concentrations en produits chimiques doivent être exprimées en mole/litre (M ou molaire) plutôt qu'en AA et S:AA lorsque l'on utilise des équations de cinétique chimique. C'est pourquoi que l'AA, le rapport S:AA et le %AQ sont remplacés par les concentrations molaires du sulfite de sodium, de l'AQ et de l'ion hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ). Cette dernière est calculée à partir du pH lequel dépend de la concentration en sulfite et en carbonate de sodium. La température doit être exprimé en degré Kelvin, plutôt qu'en degré Celcius, afin de l'utiliser dans les équations de cinétiques chimiques. Les variables de cuisson sont décrites au tableau 5 de même que la

variable de sortie qui est la lignine restant dans la pâte. Le taux de lignine dans la pâte est mesuré par la méthode appelée «Lignine de Klason» (24).

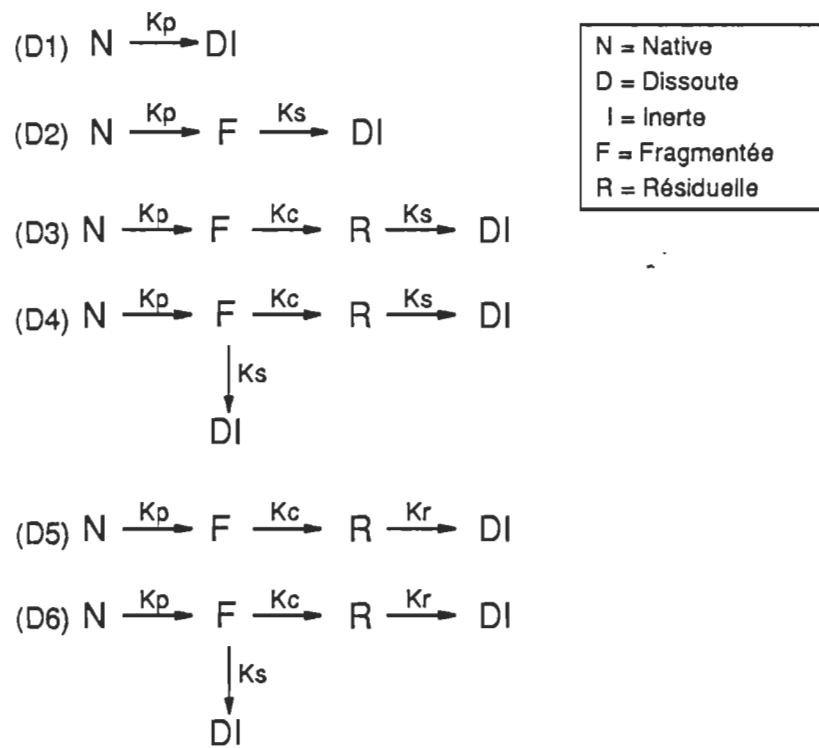
Conditions de cuisson	Variables d'entrée des modèles	Variable de sortie des modèles
Alcali actif (%Na <sub>2</sub> O/Bois sec)	[ Sulfite de sodium ]	% Lignine (% bois sec)
Sulfite:Alcali actif	[ ion hydroxyle ]	
% AQ (% Bois sec)	[ AQ ]	
Temps (minute)	Temps (minute)	
Température ( C )	Température ( K )	

Tableau 5. Variables d'entrée et de sortie des modèles de délignification

La figure 14 nous montre les 6 modèles de réaction de délignification proposés. Ces modèles sont basés sur les réactions de délignification décrites précédemment. Il est bon de rappeler que l'AQ produit des réactions de coupure de chaînes de la molécule de lignine et que le sulfite peut jouer deux rôles soit la coupure de chaîne et la sulfonation des fragments. Comme nous l'avons vu précédemment, des réactions de condensation entre fragments de lignine non-sulfonés sont toujours possible.

Le modèle de délignification 1 (D1), tel qu'illustré à la figure 14, représente la délignification comme étant une réaction en une seule étape. La lignine «native», c'est-à-dire telle qu'elle apparaît au premier contact des produits

Figure 14. Modèles de délignifications.



chimiques, elle est fragmentée en unité soluble et chimiquement inerte. La constante de vitesse de délignification principale,  $K_p$ , est fonction de la température par l'équation d'Arrhenius [3.2] et de la concentration des produits chimiques. Dans un premier cas où  $K_p$  dépend dans une seule réaction de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $[\text{Na}_2\text{SO}_3]$ ), en ion hydroxyle ( $[\text{OH}^-]$ ) et en AQ ( $[\text{AQ}]$ ),  $K_p$  s'exprime ainsi:

$$K_p = [\text{Na}_2\text{SO}_3]^m [\text{OH}^-]^n [\text{AQ}]^p T^{\frac{1}{2}} e^{k - \frac{EA}{RT^*}} \quad [3.5]$$

$$T^* = \frac{1}{T} - \frac{1}{438,15}$$

où  $k$  et  $EA$  sont déterminés par régression non-linéaire et  $m$ ,  $n$  et  $p$  sont des constantes fixées à des valeurs qui maximise la précision de la régression.

$K_p$  peut également être la somme de deux réactions en parallèles, l'une qui est une fonction de la concentration en  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]$  et de la concentration en  $[\text{OH}^-]$  et l'autre de la concentration en  $[\text{AQ}]$  et de la concentration en  $[\text{OH}^-]$ .  $K_p$  est alors exprimé tel que dans l'équation [3.6]:

$$Kp = [Na_2SO_3]^{m_1} [OH^-]^{n_1} T^{\frac{1}{2}} e^{k_1 - \frac{EA_1}{RT^*}} \quad [3.6]$$

$$+ [AQ]^{m_2} [OH^-]^{n_2} T^{\frac{1}{2}} e^{k_2 - \frac{EA_2}{RT^*}}$$

Comme on peut le constater sur le tableau 6, pour le modèle de D1 nous obtenons deux modèles cinétiques possibles.

Le modèle de délignification 2 (D2) est constitué de deux réactions en série. La première s'apparente au modèle D1 à l'exception qu'un fragment non soluble est produit. Ce fragment est ensuite solubilisé par l'action du  $Na_2SO_3$  pour enfin devenir chimiquement inerte. La constante  $Kp$  peut également s'exprimer selon les équations [3.5] et [3.6] ainsi que de la façon suivante:

$$Kp = [AQ]^{m_1} [OH^-]^{n_1} T^{\frac{1}{2}} e^{k_1 - \frac{EA_1}{RT^*}} \quad [3.7]$$

où  $Kp$  est fonction de la concentration en  $[AQ]$  et de la concentration en  $[OH^-]$ . La constante de vitesse de sulfonation ( $Ks$ ) dépend seulement de la concentration en  $[Na_2SO_3]$  ou de la concentration en  $[Na_2SO_3]$  et de la concentration en  $[OH^-]$ :

$$Ks = [Na_2SO_3]^{m_s} T^{\frac{1}{2}} e^{k_s - \frac{EA_s}{RT^*}} \quad [3.8]$$

$$Ks = [Na_2SO_3]^{m_s} [OH^-]^{n_s} T^{\frac{1}{2}} e^{k_s - \frac{EA_s}{RT^*}} \quad [3.9]$$

Ce qui résulte en six modèles cinétiques possible pour le modèle D2.

Le modèle de délignification 3 (D3) diffère principalement du modèle D2 par la réaction de condensation des fragments solubles résultant de la délignification principale. Les fragments condensés résultent en une lignine résiduelle non-soluble dans le milieu de cuisson. Cette lignine résiduelle est ensuite sulfonée et devient ainsi soluble et inerte.

La constante  $K_p$  peut être définie par les équations [3.5], [3.6] et [3.7], tandis que  $K_s$  est toujours définie par l'équation [3.8] ou [3.9]. La constante de vitesse de condensation ( $K_c$ ) ne dépend d'aucun produit chimique. Seulement la température de palier a une influence ([3.10]). Nous avons donc encore six modèles cinétiques possible.

$$K_C = T^{\frac{1}{2}} e^{k_c - \frac{E_{A_c}}{RT^*}} \quad [3.10]$$

Si l'on ajoute au modèle D3 une réaction de sulfonation des fragments provenant de la délignification principale nous obtenons le modèle de délignification 4 (D4). Cette sulfonation supplémentaire permet de rendre chimiquement inerte les fragments solubles provenant de la délignification principale. La constante de vitesse de cette sulfonation est de la même forme que celle vu précédemment à l'équation [3.8] ou [3.9]. Donc nous obtenons encore douze possibilités de modèle cinétique.

Le modèle de délignification 5 (D5) est composé d'une réaction de délignification principale suivie d'une réaction de condensation et finalement une réaction de délignification résiduelle. Les constantes de vitesse  $K_p$  et  $K_c$  sont identiques aux modèles précédents. La constante de vitesse de délignification résiduelle ( $K_r$ ) est déterminée par les équations [3.5] ou [3.6]]. Ceci nous amène à six modèles cinétiques possibles pour le modèle D5, comme on peut constater sur le tableau 6.

Finalement, dans le modèle de délignification 6 (D6), nous ajoutons une réaction de sulfonation des fragments solubles

résultants de la délignification principale au modèle D5. Le tableau 6 résumant tous ces modèles. Il est bon de noter qu'il y a 44 modèles cinétiques possibles au total.

Modèles de délignification	Kp	Kc	Ks <sub>1</sub>	Ks <sub>2</sub>	Kr	Modèles cinétiques	Nombre de modèle
D1	[3.5] [3.6]	-	-	-	-	D1C1 D1C2	2
D2	[3.5] [3.6] [3.7]	-	[3.8] [3.9] [3.8] [3.9] [3.8] [3.9]	-	-	D2C1 D2C2 D2C3 D2C4 D2C5 D2C6	6
D3	[3.5] [3.6] [3.7]	[3.10]	[3.8] [3.9] [3.8] [3.9] [3.8] [3.9]	-	-	D3C1 D3C2 D3C3 D3C4 D3C5 D3C6	6
D4	[3.5]  [3.6]  [3.7]	[3.10]	[3.8] [3.9] [3.8] [3.9] [3.8] [3.9] [3.8] [3.9] [3.8] [3.9] [3.8] [3.9]	[3.8] [3.9] [3.8] [3.9] [3.8] [3.9] [3.8] [3.9] [3.8] [3.9] [3.8] [3.9]	-	D4C1 D4C2 D4C3 D4C4 D4C5 D4C6 D4C7 D4C8 D4C9 D4C10 D4C11 D4C12	12
D5	[3.5] [3.5] [3.6] [3.6] [3.7] [3.7]	[3.10]	-	-	[3.5] [3.6] [3.5] [3.6] [3.5] [3.6]	D5C1 D5C2 D5C3 D5C4 D5C5 D5C6	6
D6	[3.5]  [3.6]  [3.7]	[3.10]	-	[3.8] [3.9] [3.8] [3.9] [3.8] [3.9] [3.8] [3.9] [3.8] [3.9] [3.8] [3.9] [3.8] [3.9]	[3.5]  [3.6]  [3.5]  [3.6]  [3.5]  [3.6]	D6C1 D6C2 D6C3 D6C4 D6C5 D6C6 D6C7 D6C8 D6C9 D6C10 D6C11 D6C12	12
						Total	44

Tableau 6. Modèle de délignification et cinétique



### 3.2 Discrimination et estimation

Afin de déterminer lequel des 44 modèles est le meilleur et d'estimer adéquatement les paramètres du modèle résultant, un programme a été écrit en langage Pascal à partir de deux méthodes statistiques.

Dans un premier temps, un espace expérimental a été défini. Nos cinq conditions de cuisson (Alcali Actif, Rapport Sulfite : Alcali Actif, %AQ, temps, température) ont été divisées en six niveaux, ce qui nous donne un espace expérimental de 7776 ( $6^5$ ) conditions de cuissons possible. Le tableau 7 nous montre ces six niveaux pour les cinq conditions de cuisson, lesquelles détermineront les variables des modèles de délignification.

Alcali Actif (g Na <sub>2</sub> O/100 g bois sec)	10	12,5	15	18,5	20	23
Sulfite:Alcali Actif	0,6	0,7	0,8	0,85	0,9	1,0
AQ (g AQ/100 g bois sec)	0,1	0,2	0,25	0,3	0,4	0,5
Température ( C)	150	160	165	170	175	180
Temps de palier (minutes)	30	60	120	180	200	240

Tableau 7. Espace expérimental

Ensuite une série d'expériences préliminaires ont été effectuées dans cet espace expérimental. Les douzes premières cuissons furent effectuées selon un plan factoriel  $2^3$  (à deux niveaux et trois facteurs) suivit de quatre cuissons à des conditions intermédiaires. Les trois facteurs considérés pour

le plan factoriel sont l'alcali actif, le rapport sulfite:alcali actif et la température de cuisson, le temps de cuisson est déterminé en multipliant le niveau de l'alcali actif par celui du rapport sulfite:alcali actif. L'AQ est constant en ce qui concerne le plan factoriel et varie pour les points intermédiaires.

Essais	Alcali actif	Rapport sulfite alcali actif	Température	Temps de palier
1	+	+	-	+
2	+	-	+	-
3	-	+	-	-
4	-	-	+	+
9	+	+	+	+
10	+	-	-	-
11	-	+	+	-
12	-	-	-	+

Tableau 7a. Plan factoriel 2<sup>3</sup>

A partir de ces cuissons préliminaires, une régression non-linéaire a été appliquée sur chacun des modèles afin d'appliquer une méthode statistique de discrimination de modèle.

### 3.2.1 Discrimination entre les modèles de délignification

A partir de la douzième condition de cuisson (après les cuissons préliminaires) la variance et la probabilité de chacun des modèles en compétition sont calculées à partir des réponses prédites pour les n premiers essais déjà effectués. Ces

prédictions sont calculées à partir des équations de régression obtenues après les n premiers essais. Ces données sont ensuite utilisées lors du calcul du facteur D (équation [3.11]) de chacune des conditions de cuisson de l'espace expérimental. La condition de cuisson où D sera maximum correspondra à la condition où les prédictions des modèles diffèrent le plus. Cette dernière condition de cuisson sera ensuite effectuée afin d'obtenir une discrimination optimale entre les modèles. La discrimination entre les modèles a été effectuée à l'aide d'une méthode mise-au-point par Box et Hill (25). Elle consiste à calculer un facteur de discrimination pour chacune des conditions de l'espace expérimental. Ce facteur est calculé à partir des résultats des cuissons précédentes. Il est maximum pour les conditions de cuissons où la réponse des modèles diffèrent le plus, ce qui permet, en effectuant cette condition, de mettre à l'épreuve de façon optimale les modèles. Ce facteur est défini par l'équation [3.11]:

$$D = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \Pi_{i,n} \Pi_{j,n} a \quad [3.11]$$

où

$$a = [ (v_i - v_j)^2 + (y_{i,n+1} - y_{j,n+1})^2 (2v + v_i + v_j) ] (v + v_i) (v + v_j)$$

où

$m$  = nombre de modèle

$\Pi_{1,n}$  = Probabilité que le modèle 1 soit correct après les  $n$  premiers essais.

$y_{1,n+1}$  = Valeur prédite par le modèle 1 pour l'essai  $n+1$ .

$v_1$  = Variance des réponses du modèle 1 pour les  $n$  premiers essais.

$v$  = Variance inhérente au procédé.

La probabilité des modèles est calculée à partir de l'équation [3.12]:

$$\Pi_{1,n} = \frac{\Pi_{1,n-1} P_1}{\left[ \sum_{i=1}^m \Pi_{i,n-1} P_i \right]} \quad [3.12]$$

$$P_1 = \frac{e^{\frac{[-(y_n - y_{1,n})^2]}{2(v + v_1)}}}{[2\pi(v + v_1)]^{0,5}}$$

où

$P_1$  = Fonction de densité de probabilité pour la réponse  $y_{n+1}$  en utilisant le modèle 1.

Le facteur D est calculé à partir des réponses des modèles pour une condition de cuisson données ainsi que la probabilité et la variance du modèle. Ces deux dernières sont calculées à partir des n premiers essais effectués. Les conditions de cuisson où D sera maximum seront les prochaines conditions effectués en laboratoire. Cette procédure sera répétée jusqu'à l'obtention d'un seul modèle cinétique possible.

### **3.2.2 Estimation des paramètres**

Une fois déterminé le meilleur modèle par l'étape de discrimination, il est important d'obtenir les estimés des paramètres les plus précis possible. Ces paramètres sont calculés par régression non-linéaire à partir des n premiers essais à l'aide du logiciel Statgraphics 3.0 par une méthode mise au point par Marquardt (26). L'important est de savoir quelles conditions de cuisson de l'espace expérimental il faut effectuer afin d'obtenir les paramètres les plus précis. Pour ce faire, un facteur d'estimation E est calculé pour chacune des conditions de l'espace expérimental. Le facteur E sera maximum pour les conditions où une faible variation des estimés des paramètres résultent en une grande variation dans la réponse du modèle. Le facteur E est défini par l'équation [3.13].

$$E = \sum_{i=1}^p \frac{\partial L(\theta, \xi_{n+1})}{\partial \theta_i} \quad [3.13]$$

où

- p = Nombre de paramètres.
- $\theta$  = Vecteur unitaire des estimés des paramètres fait à partir des n essais précédents.
- $\xi$  = Conditions de cuisson pour l'essai n+1.
- $L(\theta, \xi)$  = Modèle de cinétique résultant de l'étape de discrimination.

La sommation des dérivés partielles, du meilleur modèle de cinétique, en fonction de chacun des paramètres nous donne un indice de la sensibilité du modèle à chacune des conditions de l'espace expérimental. Cette sommation sera maximale au point le plus sensible. Cette procédure est maintenue jusqu'à l'obtention d'estimés des paramètres acceptables.

### 3.3 Dissolution de la cellulose et des hémicelluloses

Comme il a été mentionné au chapitre précédent, aucune étude en profondeur n'a été effectuée sur les réactions de dissolution des hémicelluloses et de la cellulose à alcalinité intermédiaire (pH = 9 à 12,5). C'est pourquoi un modèle dynamique ne peut être élaboré. Le modèle de dissolution des

sucres sera plutôt basé sur une fonction de régression linéaire multiple.

Les variables utilisées seront la concentration en [AQ], la concentration en  $[\text{OH}^-]$ , la concentration en  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]$ , le temps et la température de palier. Une équation polynômiale d'ordre 3 sera élaborée et seul les termes les plus significatif seront conservés.

## CHAPITRE IV

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### **4.1 Préparation des copeaux**

Les copeaux utilisés ont été obtenus à partir du déchiquetage exclusif de rondins de bouleau blanc d'âges et de diamètres variables. Ce bois fut déchiqueté à la scierie de l'école de foresterie de Duchesnay.

Pour la série de cuisson portant sur la modélisation, les copeaux ont d'abord été classés sur le classificateur de copeaux Rader. Seule la fraction de 2 à 4 mm d'épaisseur fut conservée. Cette dernière a subi une deuxième classification sur un tamis vibrant de type Williams. Les copeaux ayant passé au travers le tamis dont les ouvertures sont de 1,59 cm (5/8") et ayant été retenues par le tamis à ouverture de 0,9 cm (3/8") ont été conservés. Cette uniformisation de la dimension des copeaux a pour but d'éliminer l'influence de l'effet de transfert de masse sur la performance de la cuisson. La pénétration des produits chimiques et le transfert de chaleur qui se dirige de l'extérieur vers l'intérieur du copeau entre en opposition avec un flux de vapeur qui sort du copeau. Cet effet est accentué si nous avons une mauvaise imprégnation des



copeaux ou des copeaux de plus grande dimension. Un copeau trop épais et trop long empêcherait les agents chimiques de pénétrer et d'agir jusqu'au centre par l'effet de transfert de masse (27). L'uniformisation de la dimension des copeaux n'a pas pour but d'éliminer cet effet mais plutôt de l'uniformiser afin qu'il n'amène pas de variabilité dans les résultats des cuissons. De plus un copeau trop petit présente des fibres trop brisées pour répondre aux qualités papetières habituellement demandées.

Les copeaux ayant servi aux cuissons destinées à l'étude des propriétés papetières furent classés à l'aide du classificateur Rader et la fraction 2 à 6 mm fût conservée.

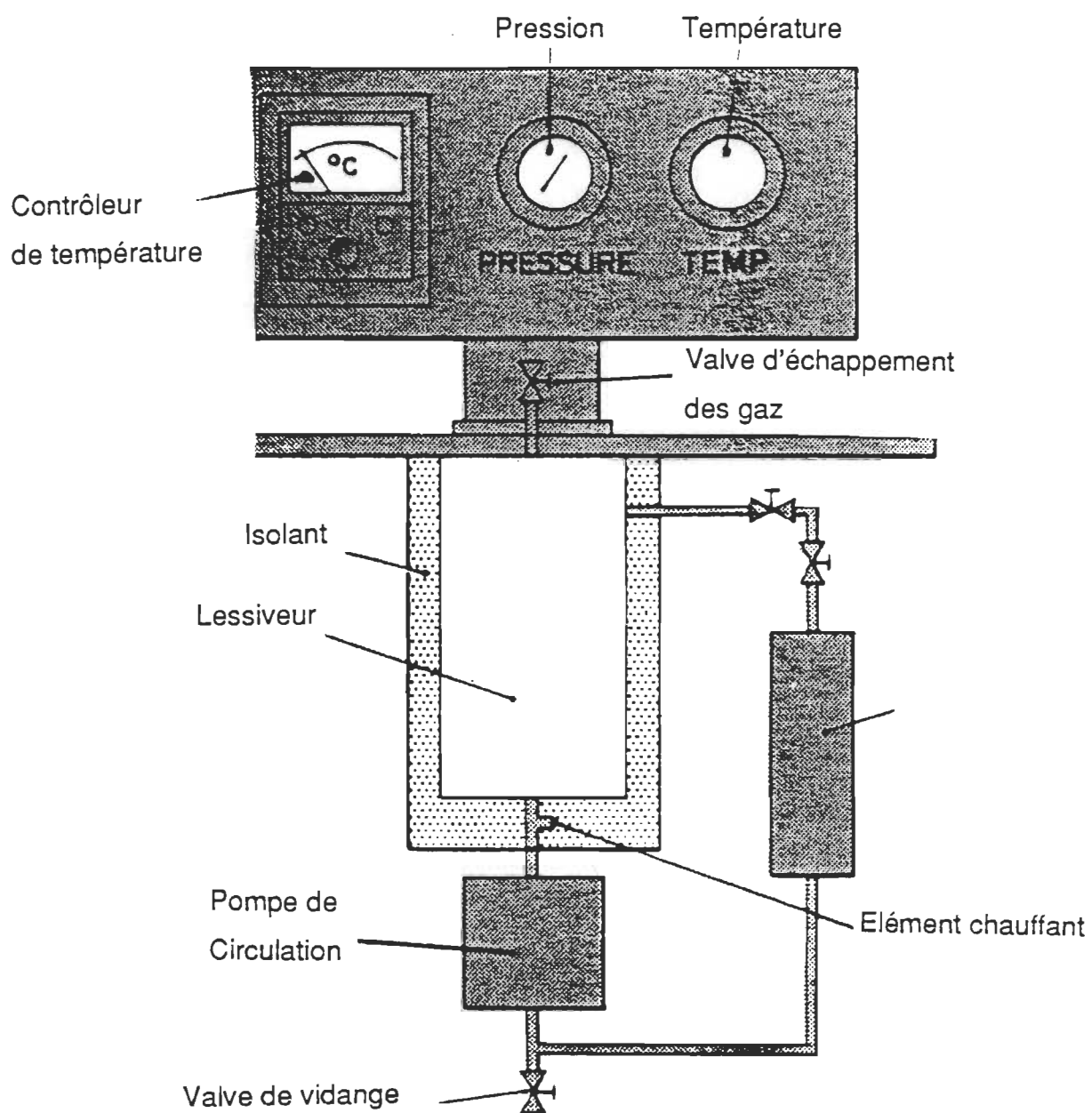
La teneur en humidité  $((P_h - P_s) / P_h)$  où  $P_h$  est le poids humide et  $P_s$  est le poids sec) variait de 40 à 41% après classification.

#### **4.2 Appareil de cuisson**

Les pâtes au SSA-AQ ont été produites dans un lessiveur double de type M&K au Centre de Recherche en Pâtes et Papiers à l'Université du Québec à Trois-Rivières (figure 15).

Ce lessiveur double permet de produire la plupart des procédés de pâtes chimiques (kraft, Bisulfite, SSA-AQ, SA-AQ, organosolv...etc...) ainsi que de simuler les prétraitements chimiques appliqués aux pâtes chimico-mécaniques (SN,

Figure 15. Lessiveur M&amp;K



soude..etc...).

Les lessiveurs ont une capacité de 6,4 litre et la liqueur est réchauffée par chauffage indirect. La liqueur est introduite par le bas du lessiveur, à l'aide d'une pompe pouvant fournir un débit de 4 l/minute, pour ensuite être retournée par le haut après son passage dans un échangeur de chaleur. Cet échangeur est composé de deux éléments électriques dont l'un chauffe en continue et l'autre est contrôlé par un contrôleur de température. Ce contrôleur de température nous permet une opération très stable en particulier lors des paliers d'imprégnation et de cuisson. La valve d'échappement des gaz nous permet, à la fin de la cuisson, de réduire la pression du lessiveur par évacuation des gaz. Ces gaz sont récupérés par barbotage dans un contenant d'eau afin de réduire les émissions atmosphériques. Ensuite la liqueur de cuisson est récupérée par une valve au bas du lessiveur.

#### **4.3 Cuisson des copeaux**

L'AQ utilisé lors des cuissons est plus spécifiquement le 1,4,4a,9a-tétraHydro-9,10-anthraquinone (THAQ) que l'on peut se procurer en quantité industrielle chez Kawasaki Kasey Chemicals (3) ou, comme dans le cas présent, chez Aldrich Chemicals en petite quantité. Une fois neutralisé dans une solution

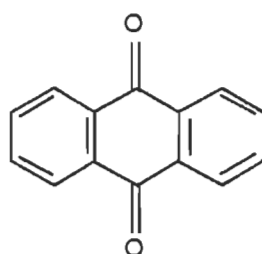
alcaline, il donne le sel de disodium 1,4-dihydro-9,10-dihydroxy anthracène (DDA) mieux connu sous le nom de Anthraquinone soluble (SAQ). Ce dérivé d'AQ s'avère être le plus efficace lors des cuissons au sulfite parmi la plupart des autres types d'anthraquinone (28). Les structures chimiques de l'AQ, du THAQ et du DDA sont représentées à la figure 16.

Pour l'étude de cinétique, les copeaux (200 g sec) sont placés dans un panier et ensuite dans le lessiveur. L'AQ et le carbonate de sodium (grade réactif) sont ajoutés sous forme de poudre sur les copeaux dans le lessiveur. Une certaine quantité d'une solution concentrée (12-13%  $\text{SO}_2$ ) de sulfite de sodium standardisée quotidiennement (Norme Tappi 604) est ajoutée et le volume est complété à 4 litre avec de l'eau. De cette façon, nous obtenons un rapport liqueur:bois (litre:Kg de bois sec) de 20:1.

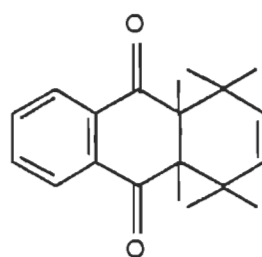
Ce rapport élevé est nécessaire pour s'assurer un contact uniforme de la liqueur avec les copeaux. C'est-à-dire une concentration de produits chimiques uniforme en tout point du lessiveur et un contact en phase liquide avec tous les copeaux.

Pour ce qui est de l'étude des propriétés papetières, les cuissons sont effectuées de façon similaire à l'exception que le rapport liqueur:bois est ramené à 5:1.

Figure 16. Structure chimique d'additif quinone.

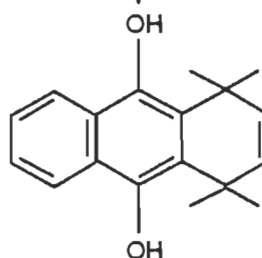


Anthraquinone



TétraHydroAnthraquinone

NaOH 3%, 90 C



DiHydroxy DiHydroAnthracène

#### **4.4 Plan expérimental**

Une fois l'étude de modélisation, tel que décrite au chapitre précédent, complétée, le procédé sera optimisé. L'optimisation consiste à déterminer quelles sont les conditions de cuisson qui auront la délignification la plus sélective. C'est-à-dire un taux de lignine minimum pour un rendement maximum.

Par la suite, ces conditions de cuisson seront effectuées pour des temps de cuisson différents de façon à obtenir la courbe de délignification. Ces conditions seront comparées avec et sans AQ afin d'observer l'effet de l'AQ sur le procédé au SSA. Les propriétés chimiques, physiques et optiques seront évaluées pour chacune de ces pâtes.

#### **4.5 Essais chimiques, optiques et physiques**

Les copeaux à la sortie du lessiveur sont déchiquetés dans un mélangeur commercial «Waring». Par la suite, la pâte résultante est lavée et désintégrée à l'eau chaude afin d'éliminer toute courbure latente des fibres (29). Les pâtes destinées aux essais physiques ont été raffinées, à indice d'égouttage constant, à l'aide d'une pile de raffinage PFI.

Les essais chimiques, physiques et optiques ont été effectués selon les normes standard de TAPPI en utilisant les appareils disponibles:

Essais	Normes
Conditions standard et atmosphère contrôlé	T402 os-70
Indice d'égouttage	T227 os-58
Confection des feuilles	T205 os-71
Epaisseur	T411 os-76
Longueur de rupture	T494 os-70
Indice d'éclatement «Mullen»	T403 os-76
Indice de déchirure «Elmendorf»	T414 os-65
Blancheur	T452 os-75
Opacité et coefficient de dispersion de la lumière	T425 os 75
Nombre Kappa	T236 cm-85

Tableau 8. Méthode standard

## CHAPITRE V

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 5.1 Modélisation

##### 5.1.1 Résultats expérimentaux

Le tableau 9 résume les résultats des cuissons requises pour l'étude de discrimination des modèles et pour l'estimation des paramètres. Les conditions des 19 premières cuissons furent déterminées à l'aide de la méthode maximisant la discrimination entre les modèles. Les 5 dernières furent déterminées par la méthode statistique qui favorise une meilleure estimation des paramètres. Ces deux méthodes sont expliquées dans le chapitre 3.

Les rendements se situent entre 54 et 89% et la teneur en lignine de la pâte varie de 5,4 à 20,4%. De cette façon les modèles peuvent prédire le contenu en lignine de la pâte pour la production de pâte chimique ou chimico-mécanique.



	Temps de palier	Température de palier	[Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ] x10 <sup>-1</sup>	[OH] x10 <sup>-3</sup>	[AQ] x10 <sup>-4</sup>	Lignine $\frac{g}{100g}$ pâte	Rendement %	Lignine $\frac{g}{100g}$ bois	variance
	min.	C	Mole/litre						
1	240	150	1,85	0,135	4,72	17,2	79,4	13,7	0,3
2	60	175	1,11	3,69	4,72	15,5	79,4	12,3	0,5
3	60	150	0,806	0,0891	4,72	19,0	88,8	16,9	0
4	240	175	0,484	2,41	4,72	18,2	73,7	13,4	0,7
5	120	170	1,29	2,45	2,36	15,0	78,1	11,6	0,1
6	180	160	1,29	2,45	2,36	14,8	82,3	12,2	0,6
7	180	170	1,13	2,99	2,36	13,3	73,6	9,8	0,0
8	180	170	0,968	2,11	2,36	15,2	75,6	11,5	0,0
9	240	175	1,82	0,134	4,72	8,4	59,7	5,0	0,5
10	60	150	1,10	3,67	4,72	20,4	76,7	15,7	0,4
11	60	175	0,8012	0,0888	4,72	20,1	69,6	14,0	0,6
12	240	150	0,393	2,65	4,72	21,8	76,5	16,7	0,4
13	240	180	1,48	2,63	1,18	7,4	62,3	4,6	0,1
14	240	180	1,39	2,94	1,18	7,5	60,7	4,6	0,1
15	240	180	1,67	1,88	1,18	5,4	54,0	2,9	0,8
16	240	160	1,85	0,135	1,18	14,2	70,7	10,1	1,1
17	240	160	1,85	0,135	4,72	15,1	70,2	10,6	1,1
18	240	165	1,85	0,135	2,36	11,9	68,6	8,2	0,5
19	60	180	1,85	0,135	1,18	14,9	65,9	9,5	0,6
20	180	180	1,01	0,0996	2,36	12,6	58,9	7,4	0,3
21	120	180	1,21	0,109	2,36	13,6	63,5	8,6	0,8
22	30	180	1,67	1,88	4,72	20,2	72,1	14,6	0,9
23	50	180	1,85	0,135	2,36	17,3	66,1	11,5	0,4
24	50	180	1,85	0,135	4,72	16,7	66,4	11,1	0,4
							variance moyenne	0,5	

Tableau 9. Résultats expérimentaux de l'étape de discrimination des modèles

Les cuissons ont été effectuées en duplicata sauf pour celles dont les résultats différaient trop. Pour ces dernières, deux autres essais furent effectués afin d'obtenir une meilleure précision.

### 5.1.2 Discrimination de modèle de délignification

Lors de l'étape de discrimination entre les modèles, il a été impossible d'effectuer une régression non-linéaire sur les modèles contenant l'équation [3.6] et sur n'importe lequel des modèles de la série D6 puisque la corrélation entre les valeurs prédites et observées tend vers 0. Et cela peut importer le nombre d'essais effectués.

Ceci implique que tous les modèles impliquant une réaction en parallèle lors de la délignification principale et/ou résiduelle sont à rejeter. Il est donc impossible d'obtenir un modèle commun pour les cuissons au SSA et au SSA-AQ puisque l'AQ ne fait pas qu'ajouter des réactions en parallèle à un mécanisme de réaction au SSA déjà existant, mais l'AQ transforme complètement la chimie du procédé.

Le rejet du modèle de réaction D6 nous permet de conclure que la probabilité d'obtenir un modèle de réaction tenant compte, simultanément, d'une délignification résiduelle et d'une réaction de sulfonation des fragments de lignine provenant de la délignification principale est relativement nulle.

Le tableau 10 nous montre la probabilité des modèles restant après chacun des essais effectués. Avant le premier essai, la probabilité est égale pour chacun des modèles. Après douze essais on ne peut effectuer de régression sur les modèles

D4C9, D4C11 et D4C12 puisque que le nombre d'essais est inférieur au nombre de paramètre à déterminer. Tout de suite après treize essais les modèles D1C1, D2C2, D2C5 et D2C6 ont une probabilité inférieure à 5%, ce qui amène le rejet de ces derniers ainsi que des mécanismes de réactions D1 et D2.

Nombre d'essais	D1C1	D2C2	D2C5	D2C6	D3C6	D4C9	D4C11	D4C12	D5C7
	Probabilité des modèles (%)								
0	10	10	10	10	10	10	10	10	10
12	15	18	15	18	16	n.d.*	n.d.	n.d.	18
13	1	3	1	1	6	22	21	22	23
14					8	20	24	24	23
15					14	23	17	23	23
16					9	46	45		n.d.
17					12	44	45		
18					15	41	44		
19					4	48	48		
20						100			

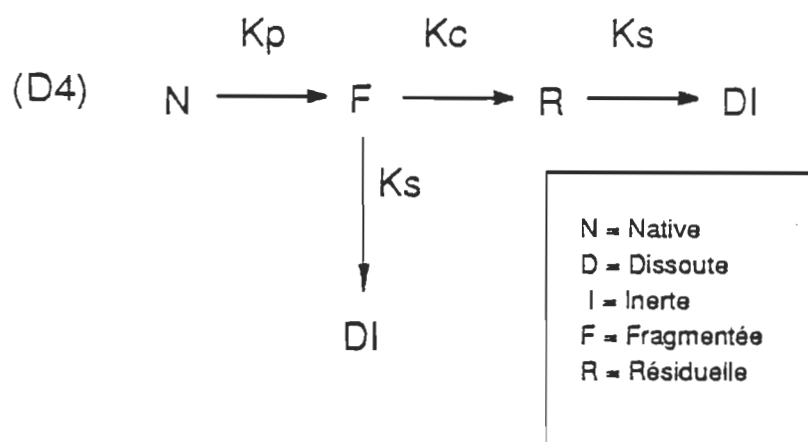
\*n.d.: non-déterminable (régression impossible à effectuer)

Tableau 10. Probabilité des modèles

Après le seizième essais, il fut impossible d'effectuer une régression sur le modèle D5C7 puisque la corrélation entre les prédictions et les observations devient pratiquement nulle. Ce dernier se voit donc rejeté étant donné qu'il est incompatible avec les résultats de la cuisson 16. Le modèle de réaction D5 est donc complètement éliminé.

Le modèle D4C12, toujours après le seizième essais, devient équivalent au modèle D4C11. Donc, seulement ce dernier est conservé pour les expériences à venir. La seule différence entre ces deux modèles est que le modèle D4C12 contient le

Figure 17. Modele de delignification D4.



$$K_p = [AQ]^{0,12} [OH]^{0,06} T^{0,5} e^{-\left(k_p + \frac{EA_p}{RT}\right)}$$

$$K_c = T^{0,5} e^{-\left(k_c + \frac{20786}{RT}\right)}$$

$$K_{s_1} = [Na_2SO_3] T^{0,5} e^{-\left(k_{s_1} + \frac{EA_{s_1}}{RT}\right)}$$

$$K_{s_2} = [Na_2SO_3] T^{0,5} e^{-\left(k_{s_2} + \frac{EA_{s_2}}{RT}\right)}$$

terme concentration en  $[AQ]$  lors de la délignification résiduelle  $K_s$ . Etant donné que lors de la régression l'ordre de réaction de la concentration en  $[AQ]$  est de 0 son effet est annulé. Donc, D4C12 est similaire à D4C11.

Après 19 cuissons la probabilité du modèle D3C6 devient inférieure à 5%, ce qui élimine définitivement le mécanisme de réaction D3. De plus, l'ordre de réaction du terme de la concentration en  $[OH^-]$  de la délignification résiduelle de D4C11 égale 0 donc ce dernier est équivalent au modèle D4C9. Le modèle résultant est donc D4C9.

Le mécanisme de réaction résultant est le mécanisme de réaction D4, plus particulièrement D4C9. La figure 17 nous montre en détail le mécanisme de réaction D4. Il s'agit d'une délignification principale suivie d'une sulfonation des fragments résultants ou d'une condensation de ces derniers. Après condensation la lignine résiduelle est ensuite solubilisée par sulfonation et devient chimique inerte.

Plus particulièrement pour le mécanisme de réaction D4, la lignine totale contenue dans la pâte est la sommation des fragments insolubles soit la lignine native et la lignine résiduelle. Ce mécanisme de réaction est caractérisé par le système d'équation cinétique suivant :

$$L=N+R$$

[5.1]

où  $L$  = Lignine totale contenue dans la pâte

$N$  = Lignine native

$R$  = Lignine résiduelle

$$-\frac{dN}{dt} = K_p N \quad [5.2]$$

$$-\frac{dF}{dt} = K_p N - (K_c + K_{s2}) F \quad [5.3]$$

où  $F$  = Lignine fragmentée

$$-\frac{dR}{dt} = K_c F - K_{s1} R \quad [5.4]$$

Si l'on solutionne le système d'équation précédent nous obtenons :

$$\begin{aligned} L = L_{t=0} & \left[ \left( 1 + \frac{K_c K_p}{(K_{s2} + K_c - K_p)(K_{s1} - K_p)} \right) e^{-K_p t} \right. \\ & + \frac{K_c K_p e^{-(K_{s2} + K_c) t}}{(K_{s1} - K_{s2} - K_c)(K_p - K_{s2} - K_c)} \\ & \left. + \frac{K_c K_p e^{-K_{s1} t}}{(K_p - K_{s1})(K_{s2} + K_c - K_{s1})} \right] \end{aligned} \quad [5.5]$$

Le taux de lignine L est toujours exprimé en g de lignine par 100 g de bois sec. L'ordre de réaction est de 1 pour la lignine et ses différents fragments. La délignification principale est une réaction qui dépend de la concentration en  $[OH^-]$  et de la concentration en  $[AQ]$ :

$$K_p = [AQ]^{0,12} [OH]^{0,06} T^{0,5} e^{-(k_p + \frac{EA_p}{RT^*})} \quad [5.6]$$

Les ordres de réaction sont de 0,12 pour l'AQ et de 0,06 pour l'ion  $OH^-$ . Les ordres de réactions sont généralement entre 0 et 2. Ces deux valeurs sont celles situées entre 0 et 2 qui optimisent la régression. Les autres paramètres ont été déterminés par régression. La condensation des fragments de lignine consiste en une réaction indépendante de la concentration des agents chimiques. Elle dépend exclusivement de la température de palier :

$$K_c = T^{0,5} e^{-(k_c + \frac{20786}{RT^*})} \quad [5.7]$$

L'énergie d'activation fut fixée à une valeur de même ordre de grandeur que celle retrouvée pour d'autres réactions contrôlées par la diffusion des espèces chimiques en solution (30). Elle fût fixée plus précisément à 20786 joule/mole.

Cette valeur nous permet d'obtenir une meilleure corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèle. La sulfonation des fragments condensés et non condensés dépend principalement de la concentration en sulfite de sodium. Les équations qui caractérisent ces dernières sont respectivement :

$$K_{s_1} = [Na_2SO_3] T^{0,5} e^{-(k_{s_1} + \frac{EA_{s_1}}{RT^*})} \quad [5.8]$$

$$K_{s_2} = [Na_2SO_3] T^{0,5} e^{-(k_{s_2} + \frac{EA_{s_2}}{RT^*})} \quad [5.9]$$

Le tableau 11 nous indique les valeurs des paramètres déterminés par régression après 24 cuissons ainsi que leurs erreurs respectives:

Nom	Paramètre	Erreur standard	Erreur relative (%)
$k_p$	6,0087	0,1436	2.39
$EA_p$	72124	11991	16.63
$k_c$	5,9015	0,0499	0.85
$k_{s_1}$	7,4060	0,3467	4.68
$EA_{s_1}$	94879	17210	18.14
$k_{s_2}$	4,7124	0,3442	7.30
$EA_{s_2}$	81241	13819	17.01

Tableau 11. Paramètres du modèle D4C9



Figure 18. Paramètres vs nombre d'essais

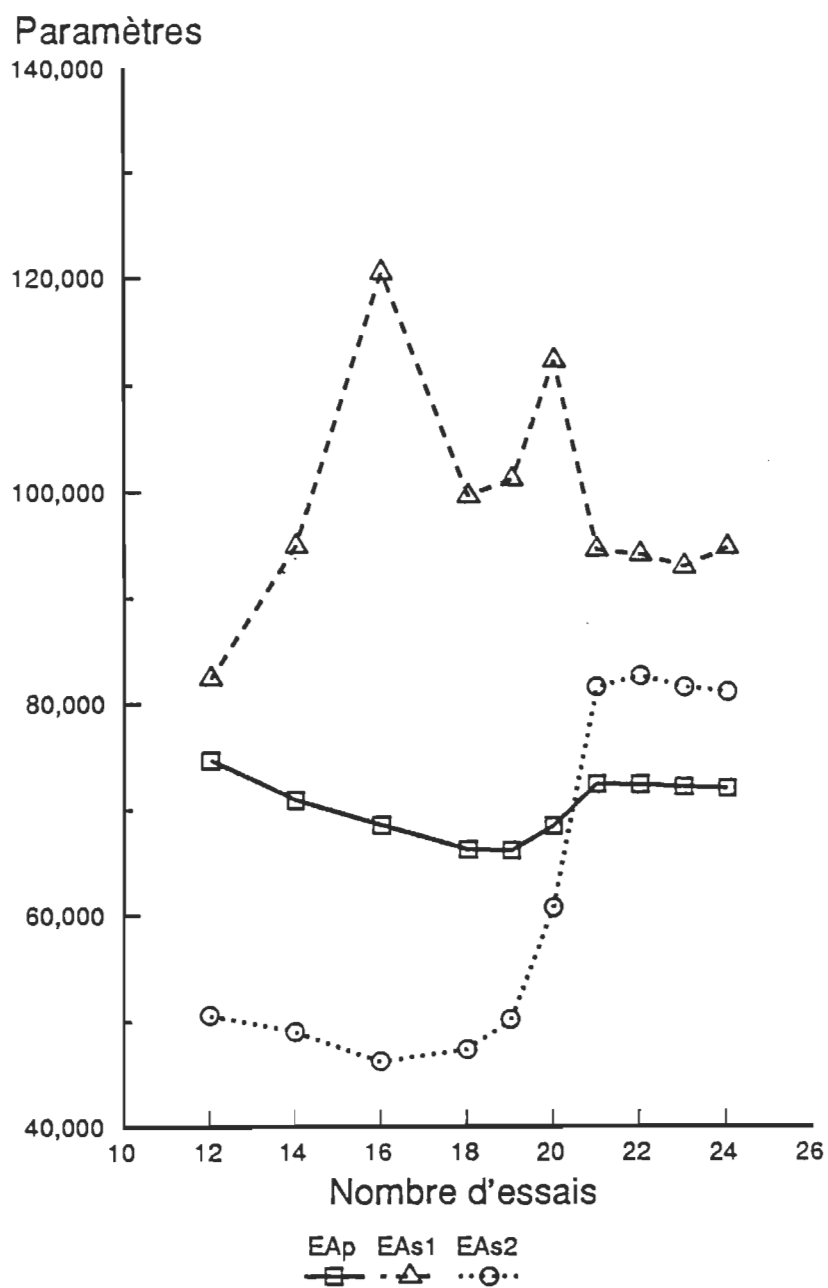
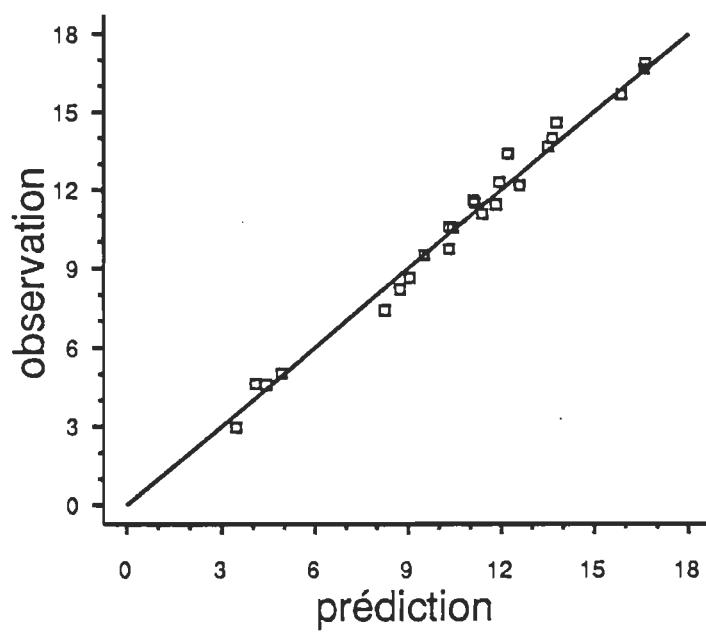


Figure 19. % Lignine observée vs % Lignine prédite



Les énergies d'activation  $EA_p$ ,  $EA_{s1}$  et  $EA_{s2}$  ont une erreur standard relativement élevée. On peut constater, sur la figure 18, que les valeurs des énergies d'activation varient beaucoup lors des 19 premiers essais mais que ces valeurs se stabilisent lors des 5 derniers essais. On peut en conclure qu'il est difficile d'obtenir une plus grande précision étant donné l'ampleur de l'espace expérimental puisqu'il y a peu de variation des énergies d'activation lors des régressions suivant les 5 derniers essais.

Le modèle D4C9 a une corrélation ( $R^2$ ) de 0,99, ce qui s'avère excellent. La figure 19 nous démontre la similitude entre les valeurs observées et les valeurs prédites par le modèle du taux de lignine dans la pâte.

### 5.1.3 Dissolution des sucres

Tel que mentionné au chapitre 3, une meilleure connaissance des réactions chimiques impliquant la cellulose et les hémicelluloses en milieu semi-alcalin serait nécessaire pour l'établissement d'un modèle dynamique. La dissolution des sucres sera donc modélisée de façon empirique. La fraction sucre total ( $S_t$ ) sera définie comme suit:

$$S_t = \text{Cellulose} + \text{Hémicelluloses} - \text{Rendement-Lignine} \quad [5.10]$$

Cette fraction représente la totalité de la cellulose et des hémicelluloses et elle est approximée comme étant le rendement (g de pâte/100 g bois sec) auquel l'on soustrait le taux de lignine (g de lignine/100 g de bois sec). Le modèle empirique utilisé consiste à effectuer une régression linéaire multiple des variables de cuissons. Les variables sont la concentration en  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]$ , la concentration en  $[\text{OH}^-]$ , la concentration en  $[\text{AQ}]$ , le temps et la température de palier. Une équation d'ordre 3 fut utilisée et seulement les facteurs ayant la meilleure corrélation furent conservés, ce qui nous amène à l'équation [5.11] :

$$S_t = C + C1 \text{ AQ} + C2 \text{ OH}^- + C3 \text{ T} + C4 \text{ AQ OH}^- + C5 \text{ AQ T} + C6 \text{ AQ t} + C7 \text{ OH T} + C8 \text{ AQ OH}^- \text{ T} \quad [5.11]$$

Le tableau 12 nous montre les valeurs des paramètres de l'équation [5.11] ainsi que l'erreur standard de ces derniers.

Le paramètre C est fixé à 80,52 ce qui est le pourcentage de sucre total contenu dans le bois de bouleau (8). Il est bon de remarquer l'absence du terme  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]$  dans l'équation [5.11]. Ceci peut signifier que l'ion sulfite n'a aucune influence sur la dissolution des sucres. Par contre ce dernier agit indirectement par sa collaboration à la concentration en ion hydroxyle.

Nom	Paramètres	Erreur standard	Erreur relative (%)
C	80,52	-	-
C1	466647	51526	11.04
C2	153764	42863	27.88
C3	-0,058	0,003	5.17
C4	-499826955	88846382	17.78
C5	1022	113	11.06
C6	-46	12	26.09
C7	-334	96	28.74
C8	11060391	198211	1.79

Tableau 12. Paramètres de l'équation [5.11]

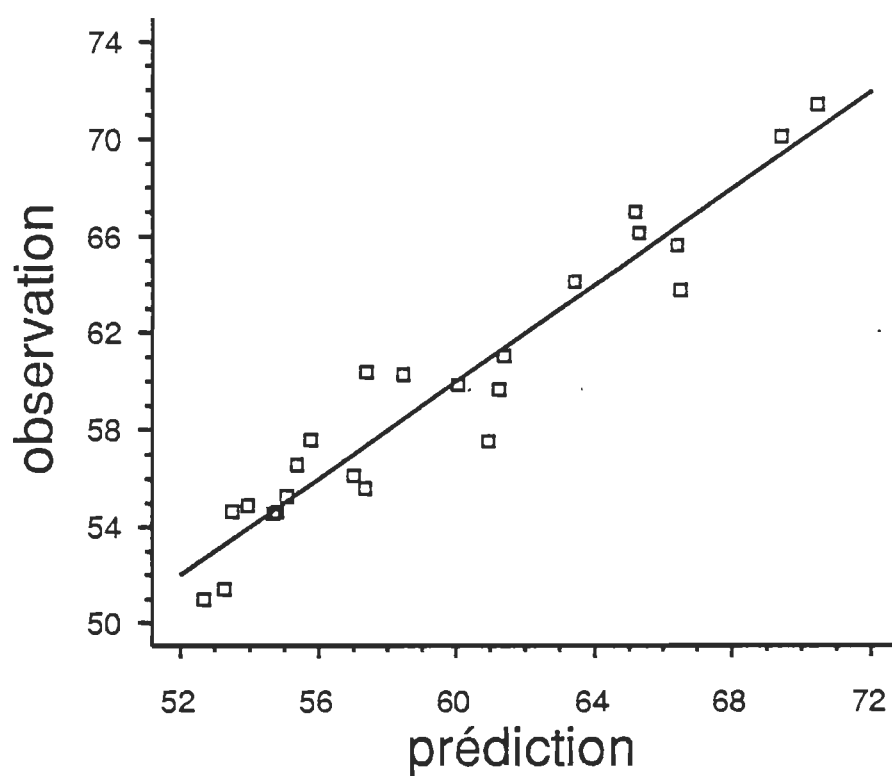
La corrélation du modèle ( $R^2$ ) est de 0,92 ce qui est inférieure au modèle D4C9 pour la délignification où l'on obtient 0,99. Ceci démontre la précision supplémentaire obtenu par un modèle dynamique plutôt que empirique. Si l'on compare à la figure 20 ,des valeurs observées en fonction des valeurs prédites, à la figure 19, il est clair que le modèle dynamique de délignification D4C9 est beaucoup plus précis que le modèle représenté par l'équation [5.11] pour la dissolution des sucres.

## 5.2 Optimisation du procédé

### 5.2.1 Conditions optimales

Les conditions optimales de cuisson sont définies comme étant les conditions où le taux de lignine dans la pâte est minimal pour la plupart des temps de cuisson. Les prédictions de taux de lignine (g/100g de bois) et de rendement en sucre total (g/100g de bois) sont calculées respectivement à l'aide

Figure 20. %Sucre Total observé vs %Sucre total prédit  
Modèle Sucre total



des équations [5.5] et [5.11]. La combinaison des équations [5.5] et [5.11] nous donne un modèle pour le procédé SSA-AQ appelé modèle de cuisson. Le facteur à minimiser est donc le suivant :

$$S = \frac{L}{S_t}$$

où

$$L = \frac{\text{g lignine}}{100 \text{ g de bois}} \quad [5.12]$$

$$S_t = \frac{\text{g de sucre total}}{100 \text{ g de bois}}$$

Le facteur  $S$  est minimum pour les conditions où la sélectivité de la délignification est maximale. La sélectivité de la délignification est l'aptitude à enlever un maximum de lignine tout en conservant le plus possible la cellulose et les hémicelluloses.

Il est également important de tenir compte du temps de palier lors du choix des conditions optimales. Les longs temps de palier observés lors des cuissons au SSA-AQ comparativement au procédé kraft sont les principales lacunes de ce procédé (11, 12, 18 et 24). Donc les conditions de cuisson optimales devront être sélectives tout en ayant un temps de cuisson

raisonnable. Si l'on tient compte du facteur S et du temps de cuisson, pour des rendements inférieurs à 65%, les conditions résultantes sont les suivantes (tableau 13):

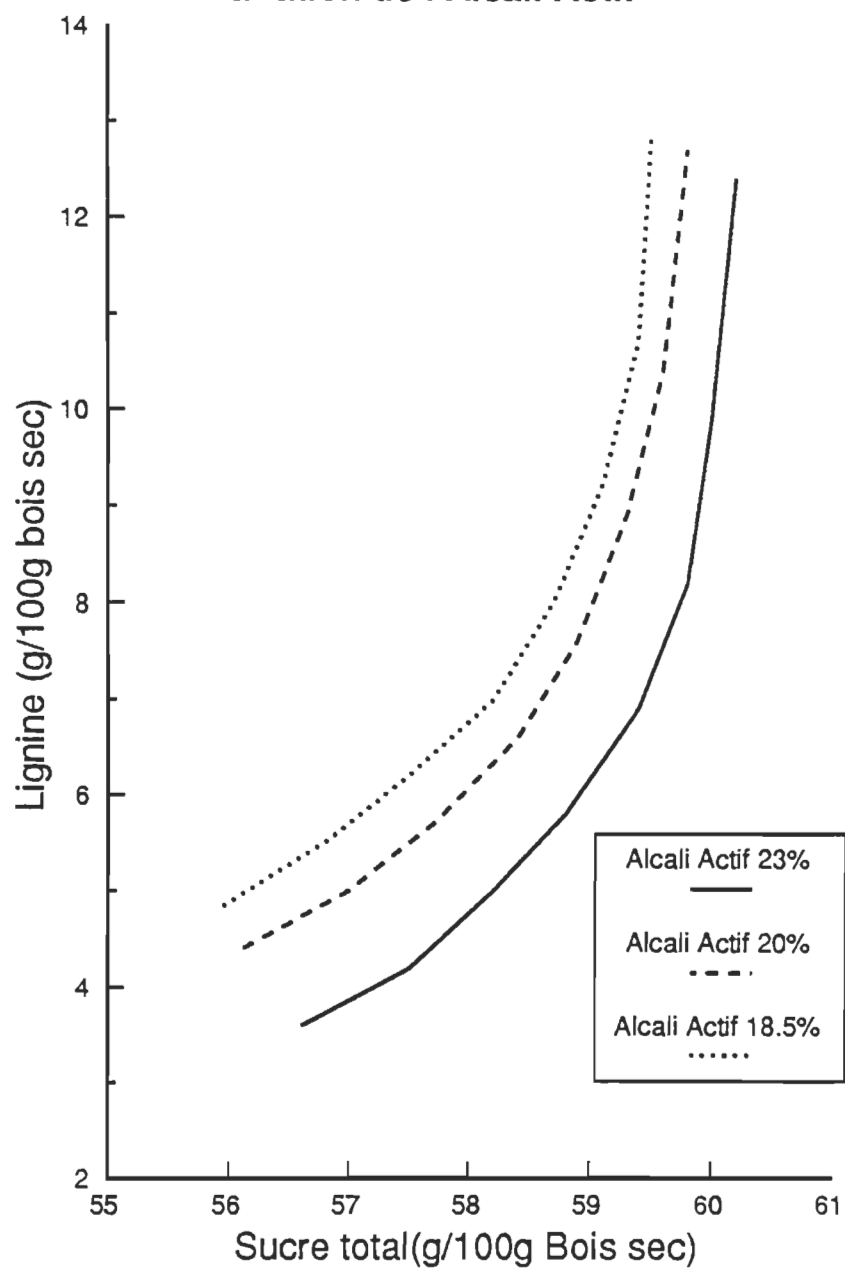
Alcali Actif ( g $\text{Na}_2\text{O}$ /100g de bois)	23
Rapport Sulfite:Alcali actif	0,9
Anthraquinone (%)	0,1
Température de palier ( C)	180

Tableau 13. Conditions optimales de cuisson

Les résultats présents dans les figures 21 à 26 ont été réalisé par simulation à partir du modèle de cuisson, sauf avis contraire les conditions de cuisson sont celles du tableau 13. L'alcali actif, selon le modèle de cuisson, est directement proportionnel à la sélectivité de délignification. Il a donc été fixé à la valeur maximale de l'espace expérimental, soit 23%. On voit très bien sur la figure 21 que pour un pourcentage de lignine donné la rétention des sucres dans la pâte augmente avec l'alcali actif.

Si l'on varie maintenant le rapport sulfite:alcali actif, on constate que la sélectivité de délignification augmente considérablement si l'on passe de 1,0 à 0,9 (figure 22). Par contre une diminution supplémentaire du rapport sulfite:alcali actif n'amène qu'une très légère amélioration tout en augmentant le temps de cuisson (figure 22-23). Comme le temps



**Figure 21. % Lignine vs % Sucre total****Variation de l'Alcali Actif**

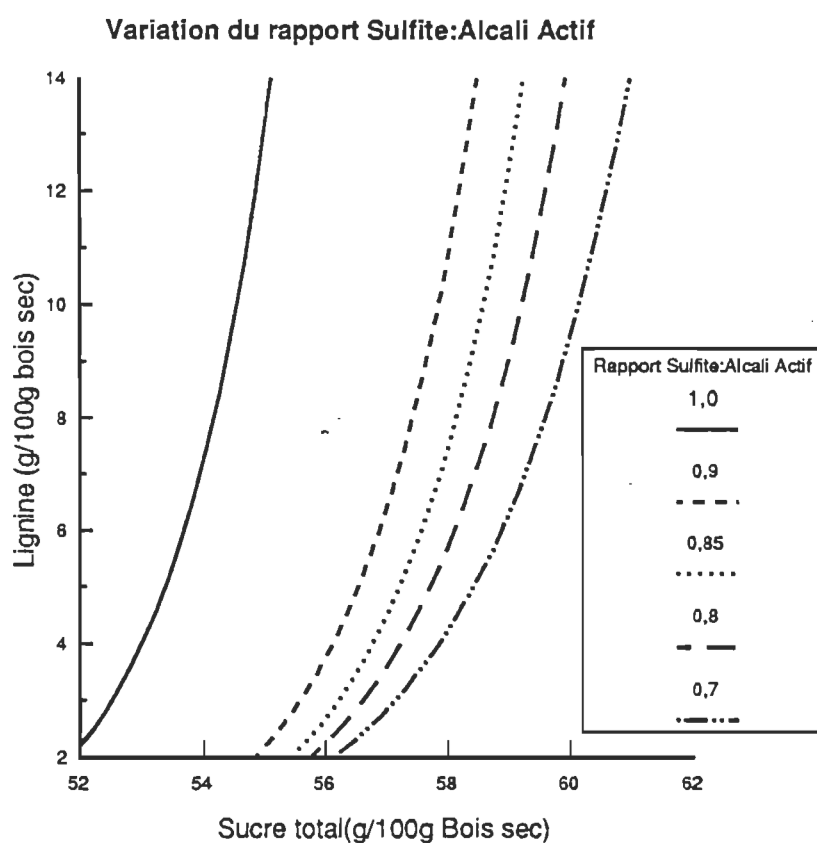
**Figure 22. % Lignine vs % Sucre total**

Figure 23. % Lignine vs Temps de palier

Variation du rapport Sulfite:Alcali Actif

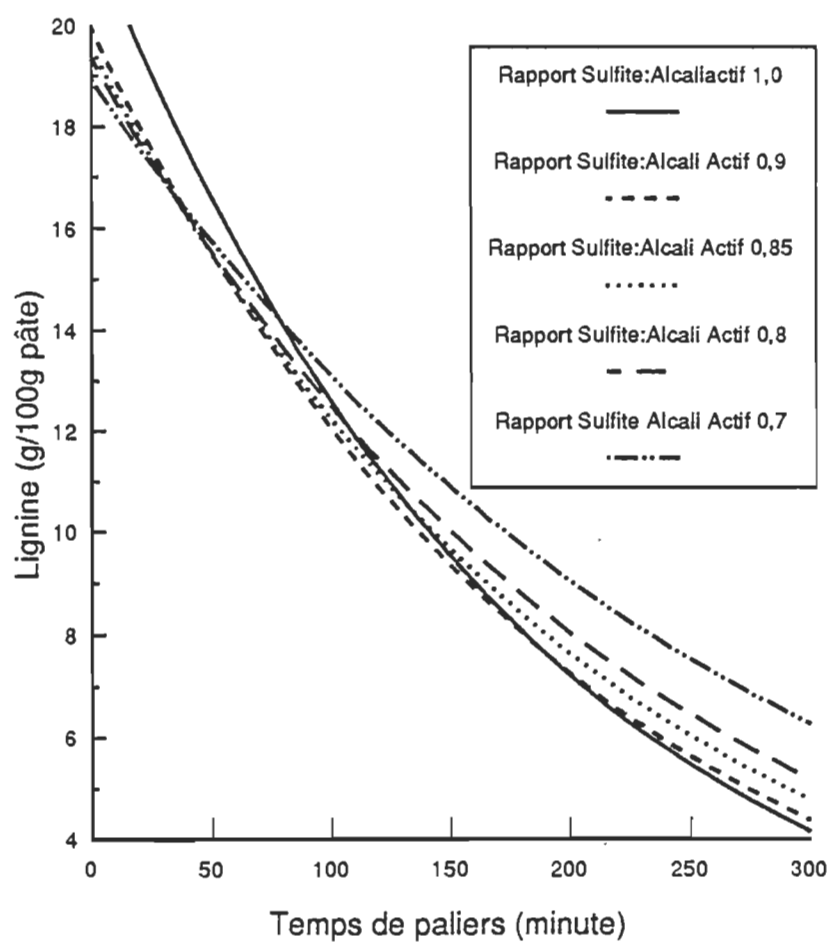
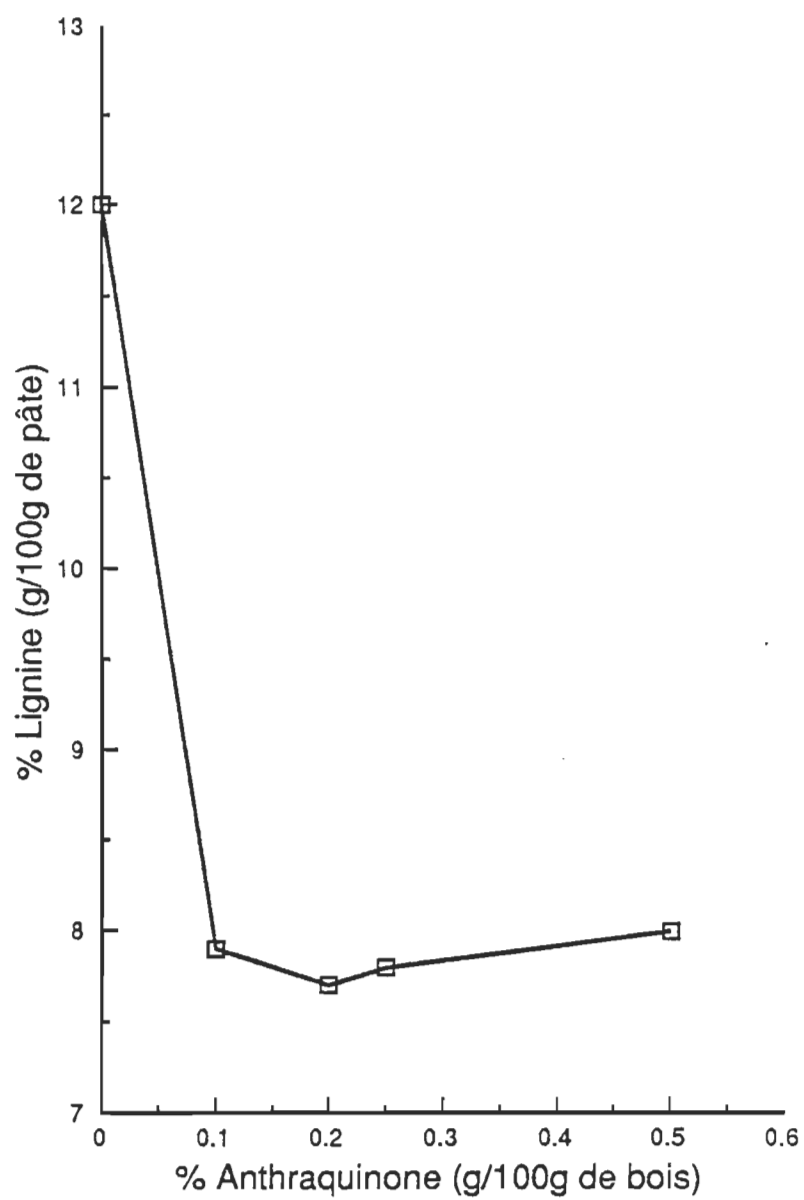


Figure 24. Variation du taux d'anthraquinone



Alcali actif 23% Sulfite: alcali actif 0,9  
Temps de palier 180 min. Température 180 C

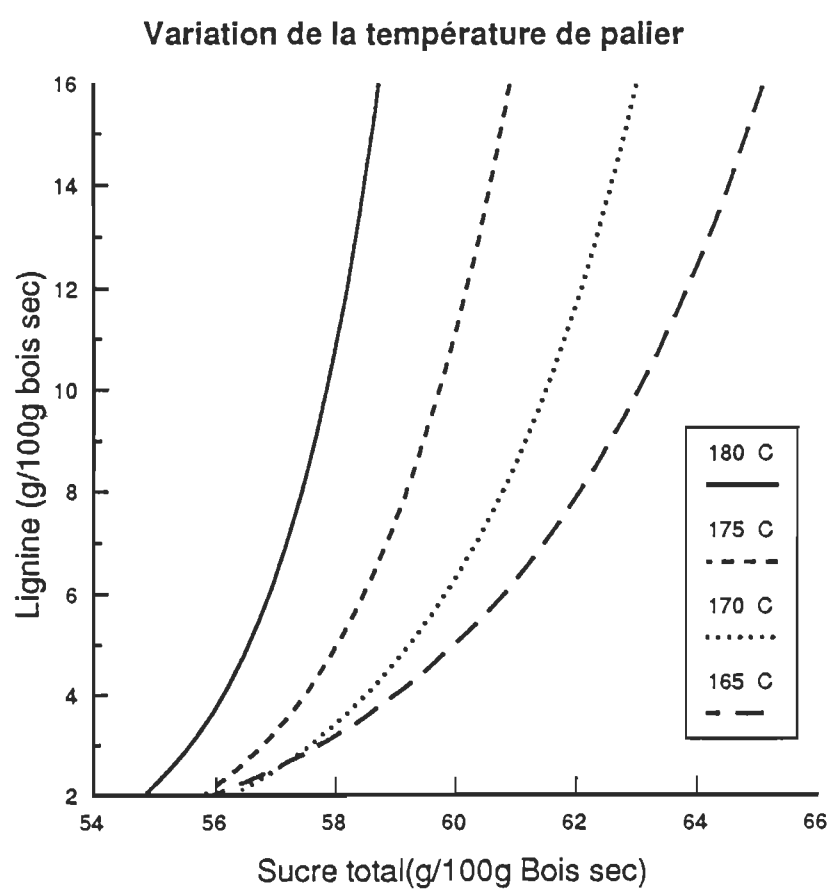
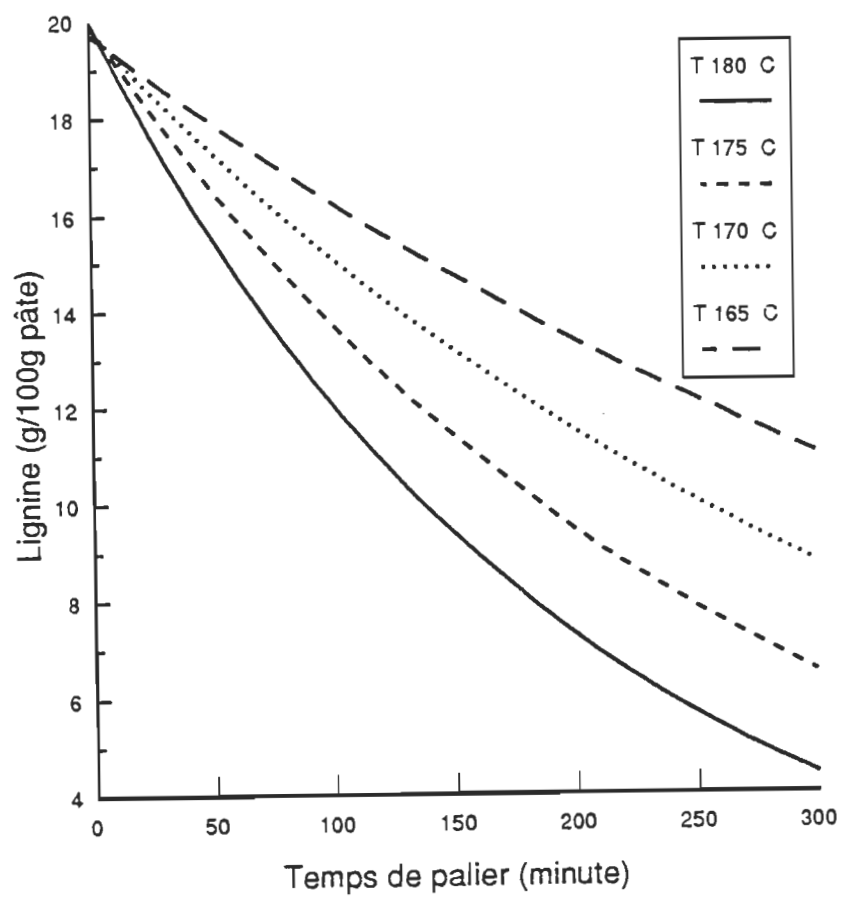
**Figure 25. % Lignine vs % Sucre total**

Figure 26. % Lignine vs Temps de palier  
Variation de la température de palier



de palier est une variable de cuisson très importante un rapport sulfite:alcali actif de 0,9 semble être le meilleur choix. Si le temps de cuisson est moins important une valeur de 0,85 nous apporte une meilleure sélectivité avec un temps de cuisson légèrement plus élevé (figure 23). Cette dernière valeur fut rapportée par Ojanen et al. (14) pour le bouleau.

Une augmentation du taux d'AQ au-delà de 0,1% s'avère pratiquement inutile puisque l'ajout d'AQ supplémentaire n'a pas d'effet très significatif aux conditions optimales, selon la figure 24. Le coût de l'AQ étant élevé, il est préférable d'ajouter seulement 0,1% d'AQ.

Si l'on diminue la température de palier la sélectivité de délignification augmente (figure 25) au détriment de la vitesse de délignification (figure 26). La température maximale de l'espace expérimental, soit 180 °C, sera considérée optimale.

### **5.2.2 Propriétés papetières**

Deux séries de cuisson, aux conditions optimales représentées au tableau 13, furent effectuées. La première avec AQ et la deuxième sans AQ comme on peut le constater au tableau 14.

Le rapport liqueur:bois utilisé est de 5:1 (litre de liqueur:Kg de bois) plutôt que 20:1 pour l'étude de cinétique.

Ce changement a pour but de simuler les conditions normalement utilisées en industrie.

Alcali Actif (g Na <sub>2</sub> O/100g bois sec)	23							
Rapport sulfite:Alcali Actif	0,9							
Température d'imprégnation ( C)	100							
Temps d'imprégnation (minutes)	30							
Température de palier ( C)	180							
Temps de palier (minute)	85		120		180		240	
% AQ	0	0,1	0	0,1	0	0,1	0	0,1
Code	S85	AQ85	S120	AQ120	S180	AQ180	S240	AQ240

Tableau 14. Conditions de cuisson pour l'étape d'optimisation

### 5.2.2.1 Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques observées furent le nombre Kappa, le taux de lignine ainsi que le rendement. Le tableau 15 résume les résultats obtenus. Le taux de lignine dans la pâte est obtenu en multipliant le nombre Kappa par 0,17. Cette dernière valeur fut vérifiée pour quelques points lors des cuissons effectuées lors de l'étude de cinétique.

Code	Nombre Kappa	Lignine (g/100g pâte) $A = \text{Kappa} \times 0,17$	Rendement (%) B	Lignine (g/100g bois) $A \times B / 100$
AQ85	56,8	9.66	65,9	6.37
AQ120	43,3	7.36	61,1	4.50
AQ180	30,5	5.19	58,7	3.05
AQ240	20,8	3.54	54,2	1.92
S85	70,5	11.99	71,6	8.58
S120	69,8	11.87	68,0	8.07
S180	53,2	9.04	62,2	5.62
S240	39,3	6.68	60,5	4.04

Tableau 15. Propriétés chimiques des pâtes



Les cuissons utilisant l'AQ se sont avérées plus sélectives comme l'on peut constater sur la figure 27. Ce dernier nous montre le taux de lignine et le nombre Kappa en fonction du rendement. Une plus grande rétention de la cellulose et des hémicelluloses pour les pâtes avec AQ est observée puisque nous obtenons un rendement plus élevé pour un taux de lignine donné. Le modèle de cuisson nous prédisait une meilleure sélectivité pour les rendements les plus élevés mais une sélectivité inférieure pour les rendements moins élevés. Il est bon de rappeler que les prédictions du modèle sont justes pour un rapport liqueur:bois de 20:1 plutôt que 5:1 et que l'on n'avait pas de palier d'imprégnation.

La figure 28, du taux de lignine et du nombre Kappa en fonction du temps de palier, nous montre que pour un Kappa donné les cuissons avec AQ sont deux fois plus rapide que les cuissons sans AQ. Les temps de palier prédits par le modèle sont beaucoup plus grands que ceux obtenus. La différence entre les rapports liqueur:bois explique cette différence. Pour un rapport plus élevé et un alcali actif constant la liqueur de cuisson se retrouve beaucoup plus diluée donc moins réactive avec le bois d'où un temps de cuisson plus long pour un même Kappa. L'on peut en arriver aux mêmes conclusions si l'on regarde la figure 29 du rendement en fonction du temps de palier.

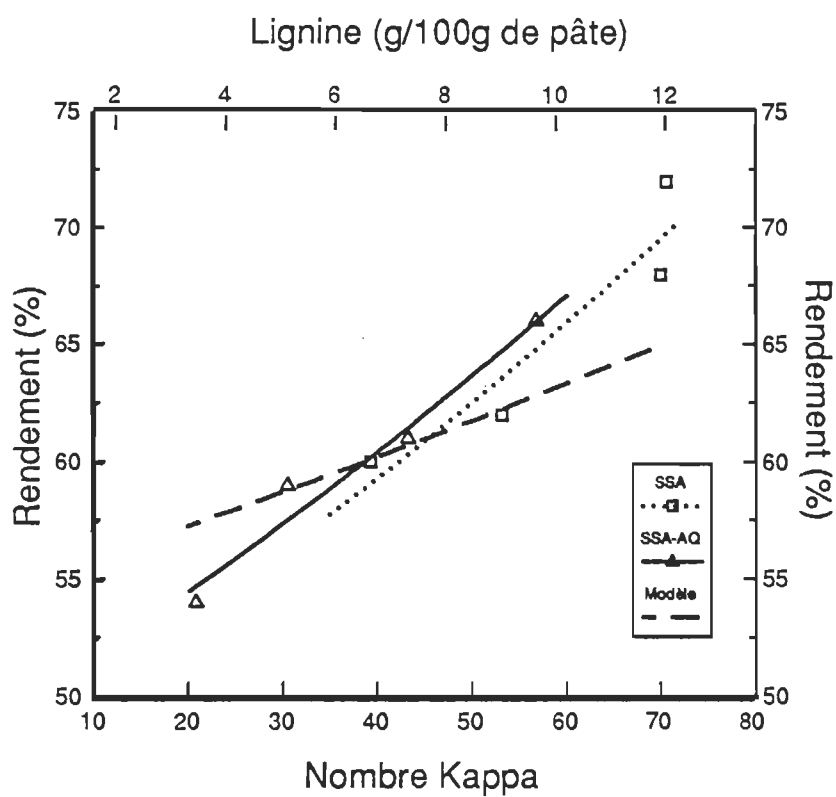
**Figure 27. Rendement vs Kappa**

Figure 28. Kappa vs Temps de palier

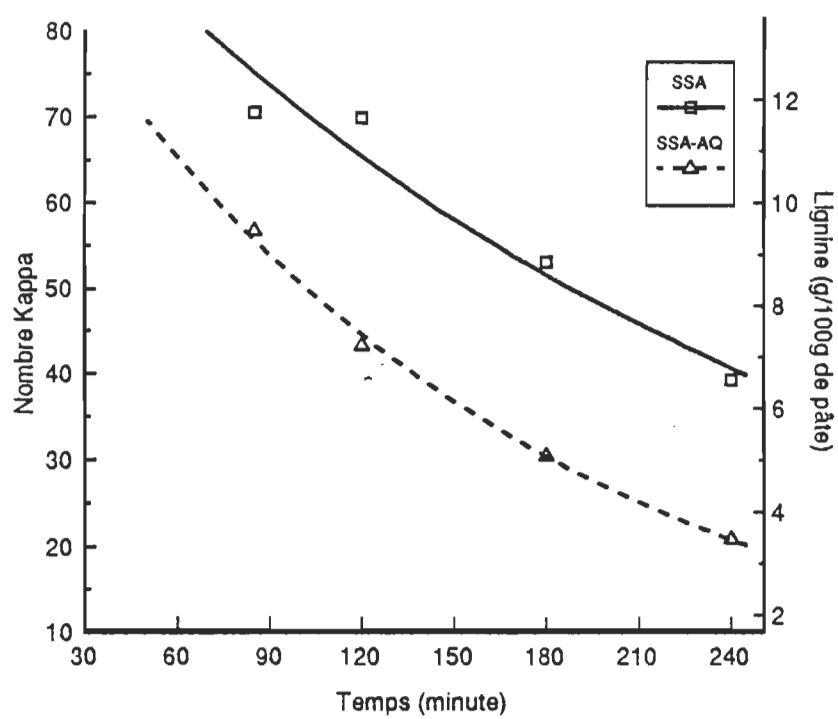
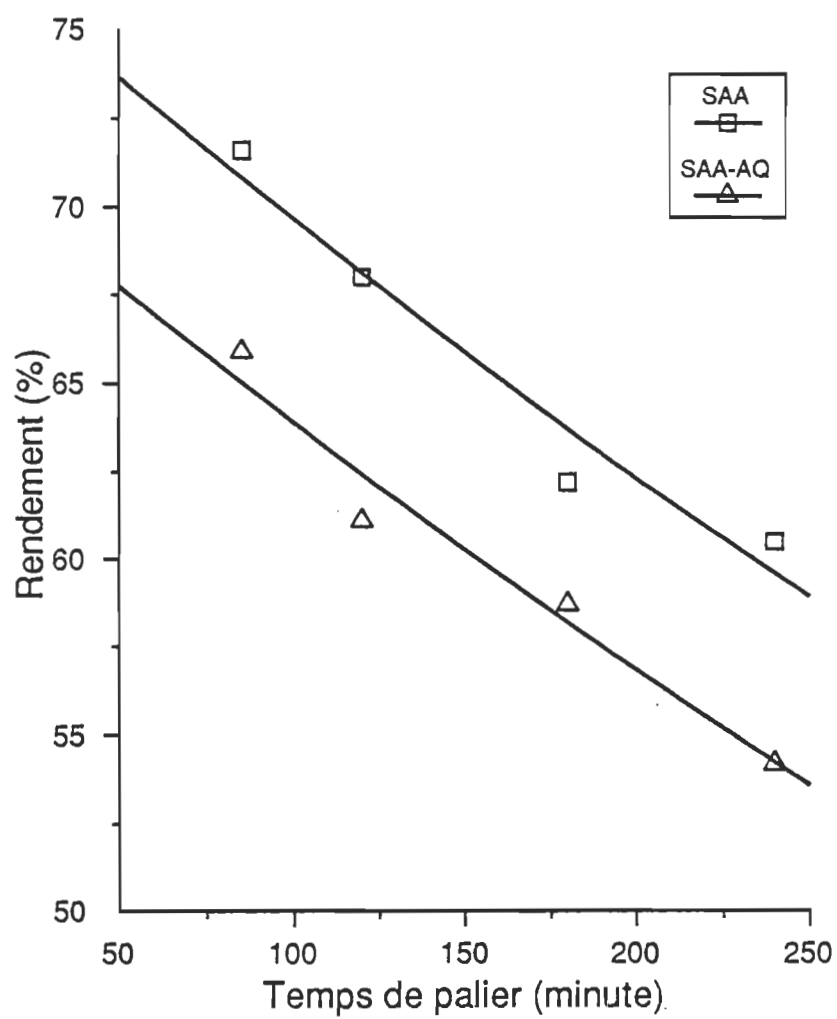


Figure 29. Rendement vs temps de palier



### 5.2.2.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques ont été mesurées pour la série de pâte avec AQ et pour les pâtes S180 et S240. Les propriétés mécaniques obtenus sont résumées au tableau 16.

	AQ85	AQ120	AQ180	AQ240	S180	S240
Rendement (%)	65,9	61,1	58,7	54,2	62,2	60,5
Nombre Kappa	56,8	43,3	30,5	20,8	53,2	39,3
Longueur de rupture (Km)	10,7	10,4	10,3	9,9	9,4	9,9
Indice de déchirure	7,4	7,7	8,0	8,6	7,8	7,8
Indice d'éclatement	6,8	6,7	6,9	6,7	5,6	6,1

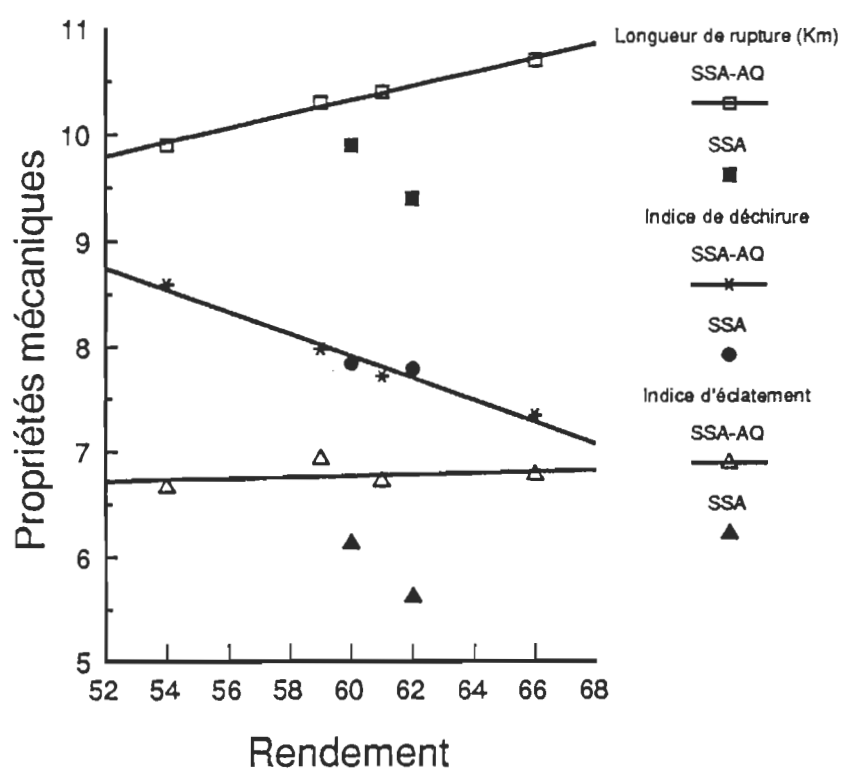
Tableau 16. Propriétés mécaniques des pâtes à indice d'égouttage de 400 ml

Sur la figure 30 des propriétés en fonction du rendement on peut constater qu'à rendement constant la longueur de rupture et l'indice d'éclatement sont moins élevés pour les pâtes sans AQ. L'ajout d'AQ augmente donc la longueur de rupture d'environ 8% et l'indice d'éclatement d'environ 15%.

L'on observe également que la longueur de rupture augmente avec le rendement et que l'indice de déchirure diminue. Ceci s'explique par le fait que les pâtes à plus haut rendement ont un contenu plus élevé en hémicellulose. Les hémicelluloses favorisent le potentiel de liaison interfibre, ce qui est favorable pour l'obtention d'une longueur de rupture plus élevée (31). Par contre, des fibres plus riche en hémicelluloses sont moins flexibles, ce qui résulte en un

Figure 30. Propriétés mécaniques vs Rendement

(400 CSF)



indice de déchirure moins élevé (31).

Au Tableau 17 l'on compare les pâtes SSA-AQ aux pâtes kraft et soude-anthraquinone de bouleau (33).

	Soude-AQ Bouleau (33)	kraft Bouleau (33)	SSA-AQ Bouleau	
			AQ85	AQ240
Indice d'égouttage (ml)	300	300	400	400
Rendement (%)	53,5	51,5	66	54
Nombre Kappa	23,6	20,9	56,8	20,8
Longueur de rupture	8,8	9,2	10,7	9,9
Indice d'éclatement	6,2	6,0	6,78	6,66
Indice de déchirure	7,25	7,5	7,35	8,59
Conditions	18% NaOH 0,16% AQ 170 °C 60 minutes	19,5% Alkali Actif 25% Sulfidité 170 °C 60 minutes	23% Alkali Actif 0,9 (Sulfite/Alkali actif) 0,1 % AQ 180 °C 85 minutes                      240 minutes	

Tableau 17. Comparaison des procédés SSA-AQ, kraft et SSA-AQ de bouleau

On constate, à Kappa constant, que le procédé SSA-AQ résulte en des pâtes ayant de meilleures propriétés mécaniques et un rendement plus élevé (de 2,5 points comparativement au procédé kraft). Par contre, le temps de palier est beaucoup plus élevé soit de 240 minutes pour le procédé SSA-AQ et 60 minutes pour les procédés kraft et soude-AQ. Pour des temps de palier comparable (85 minutes pour SSA-AQ et 60 minutes pour kraft et soude-AQ), la longueur de rupture ainsi que l'indice d'éclatement sont supérieurs et l'indice de déchirure à peu près équivalent. Le nombre Kappa cependant est beaucoup plus élevé, soit 56,8 pour SSA-AQ plutôt que 20,9 pour le procédé

kraft, ce qui aura des conséquences importantes si la pâte doit être blanchie. Une augmentation du nombre Kappa augmente généralement la consommation de produit chimique lors du blanchiment.

### 5.2.2.3 Propriétés optiques

La blancheur (% ISO), l'opacité et les coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  des pâtes avec et sans AQ sont présentés dans le tableau 18.

	AQ85	AQ120	AQ180	AQ240	S180	S240
Rendement (%)	65,9	61,1	58,7	54,2	62,2	60,5
Nombre Kappa	56,8	43,3	30,5	20,8	53,2	39,3
Blancheur ISO (%)	48,1	52,9	55,7	57,2	49,2	52,8
Opacité (%)	77,4	77,8	76,5	77,1	78,3	77,5
$L^*$	82,22	84,25	85,33	85,81	82,75	83,97
$a^*$	2,71	2,3	2,15	1,97	2,18	2,00
$b^*$	12,99	11,47	10,49	9,82	12,76	11,04

Tableau 18. Propriétés optiques des pâtes SSA-AQ

Si l'on compare la cuisson avec AQ et sans AQ on observe, à rendement et Kappa presque identique (AQ120: %ISO=52,9 et S240 %ISO=52,8), que l'AQ n'a pratiquement aucun effet sur les propriétés optiques.

Les pâtes avec AQ ont une blancheur qui varie entre 48 et 58% ce qui est supérieur au procédé kraft qui possède une blancheur entre 20 et 30% (14). L'opacité a des valeurs équivalentes à celles obtenues pour les pâtes kraft de bouleau.

Une augmentation du temps de palier de 155 minutes nous



apporte, si l'on compare AQ85 à AQ240, une augmentation de la blancheur ISO de 9 points et une diminution de la coordonnée  $b^*$  de 3 points. Donc une augmentation du temps de cuisson nous donne une pâte plus blanche et moins jaune étant donné que la délignification est plus poussée.

Les pâtes obtenues ont une coordonnée  $b^*$  entre 10 et 13 ce qui signifie que ces pâtes ont une coloration jaune prononcée. Elles requièrent donc un blanchiment pour les grades de papier qui demandent de bonnes propriétés optiques.

## CHAPITRE VI

### CONSIDERATIONS ECONOMIQUES

#### **6.1 Bilan énergétique**

Afin de simplifier le bilan énergétique des procédés kraft et au SSA-AQ, certaines approximations s'avèrent nécessaires. Etant donné que nous avons affaire à deux procédés chimiques nous allons considérer que la différence entre les énergies de raffinage des deux procédés est négligeable. Les résultats obtenus par Ojanen et al. (14) pour des cuissons de bouleau confirment que pour des mêmes temps de raffinage, l'indice d'égouttage obtenu est très semblable pour les deux procédés.

Il sera également considéré que l'énergie autre que thermique utilisée dans les deux procédés est également équivalente.

##### **6.1.1 Bilan thermique du lessiveur**

Le bilan thermique du lessiveur est effectué sur le lessiveur M&K du Centre de recherche en pâtes et papiers qui a

sert à produire les pâtes au SSA-AQ. Les dimensions de ce lessiveur sont les suivantes :

Lessiveur (Acier inoxydable 316)	
Diamètre intérieur (cm)	15,24
Diamètre extérieur (cm)	16,20
Epaisseur de la paroi (cm)	0,48
Profondeur (cm)	38,58
Longueur (cm)	39,54
Volume (l)	6,4
Densité (Kg/m <sup>3</sup> )	7833
Poids (Kg)	8,714
Isolant (Laine minérale)	
Diamètre extérieur (cm)	24,66
Epaisseur (cm)	8,46
Longueur (cm)	48
Densité (kg/m <sup>3</sup> )	24,0
Poids (kg)	0,355

Tableau 19. Dimension du lessiveur

La température initiale du lessiveur, du bois et de l'isolant est de 30 C, par contre l'on suppose que la liqueur blanche possède une température initiale de 80 C à son arrivée au lessiveur. La température finale de la liqueur et du bois est égale à la température de palier soit 180 C dans le cas des cuissons au SSA-AQ et 170 C pour les cuissons kraft. Les températures finales du lessiveur et de l'isolant sont

respectivement 178 C et 45 C pour le procédé au SSA-AQ et respectivement 168 C et 38 C, si l'on tient compte de la résistance thermique des matériaux.

Dans les deux cas la majeure partie de l'énergie thermique est requise pour le chauffage de la liqueur de cuisson, comme l'on peut le constater aux tableaux 20 et 21. Les valeurs de chaleurs spécifiques sont celles rapportées par Holman (24).

	Température initiale $T_i$ ( C )	Température finale $T_f$ ( C )	Chaleur spécifique $C_p$ $\frac{KJ}{Kg \text{ } ^\circ C}$	Poids $m$ Kg	$Q_{bois}$ $m C_p (T_f - T_i)$ $\frac{MJ}{t \text{ de bois}}$
Bois	30	180	2,4	1	360,00
Liqueur de cuisson	80	180	4,256	4	1702,40
Lessiveur	30	178	0,46	8,714	593,24
Isolant	30	45	0,7	0,355	3,73

Total : 2659,37

Tableau 20. Chauffage au lessiveur, procédé SSA-AQ

	Température initiale $T_i$ ( C )	Température finale $T_f$ ( C )	Chaleur spécifique $C_p$ $\frac{KJ}{Kg \text{ } ^\circ C}$	Poids $m$ Kg	$Q_{bois}$ $m C_p (T_f - T_i)$ $\frac{MJ}{t \text{ de bois}}$
Bois	30	170	2,4	1	336,00
Liqueur de cuisson	80	170	4,256	4	1532,16
Lessiveur	30	168	0,46	8,714	553,16
Isolant	30	38	0,7	0,355	1,99

Total : 2423,31

Tableau 21. Chauffage au lessiveur, procédé kraft

Les débits de chaleur sont exprimés en MJ par tonne de bois. Etant donné que l'on veut comparer des pâtes ayant différents rendements il s'avère plus pratique d'exprimer ce dernier en MJ par tonne de pâtes produites en tenant compte des rendements. Ceci permettra de mieux comparer les procédés au SSA-AQ et kraft (Tableau 22).

	$Q_{\text{bois}}$ $\frac{\text{MJ}}{\text{t de bois}}$	Rendement $\frac{\text{Kg de pâte}}{100 \text{ Kg de bois}}$	$Q_{\text{pâte}}$ $\frac{\text{MJ}}{\text{t de pâte}}$ $\frac{Q_{\text{bois}} * 100}{R}$	Différence $\frac{\text{MJ}}{\text{t de pâte}}$ $Q_{\text{pâte}} - Q_{\text{pâte kraft}}$
AQ85	2569,37	65,9	3898.89	-806,57
AQ120		61,1	4205.19	-500,27
AQ180		58,7	4377.12	-328,34
AQ240		54,2	4740.54	+35,08
kraft	2423,31	51,5	4705.46	0

Tableau 22. Consommation au lessiveur par tonne de pâte

Les cuissons au SSA-AQ ont, à l'exception de AQ240, consommé moins d'énergie au lessiveur que la cuisson kraft malgré une température de palier plus élevée de 10 C. La cuisson AQ240 n'a pas un rendement suffisamment élevé pour

compenser la chaleur supplémentaire requise par une température de palier plus élevée.

### 6.1.2 Chaleur consommée à l'évaporateur

Les calculs de consommation d'énergie pour l'évaporation de l'eau sont exécutés pour un évaporateur à 4 effets qui consomment 814 kJ par kg d'eau à évaporer (13). Il s'agit d'un évaporateur quadruple à contre courant, la liqueur noire traverse donc les quatre évaporateurs dans le sens contraire de la circulation de la vapeur.

L'on considère que le contenu en solides de la liqueur noire est de 17% après lavage de la pâte et qu'un contenu de 55% est nécessaire pour un bon fonctionnement de la fournaise de récupération. L'énergie requise pour l'évaporation est présenté au tableau 23.

	Rendement $\frac{\text{Kg de pâte}}{100 \text{ Kg de bois}}$	Eau à évaporer $\frac{\text{Kg d'eau}}{\text{Kg de pâte}}$	Energie pour évaporer l'eau $\frac{\text{KJ}}{\text{Kg d'eau}}$	$Q_{\text{evap}}$ $\frac{\text{MJ}}{\text{t de pâte}}$	Différence $Q_{\text{evap}} - Q_{\text{evap kraft}}$ $\frac{\text{MJ}}{\text{t de pâte}}$
AQ85	65,9	2,10	814	1709,40	-1408.22
AQ120	61,1	2,59		2108,26	-1009.36
AQ180	58,7	2,86		2328,04	-789.58
AQ240	54,2	3,43		2792.02	-325.6
kraft	51,5	3,83		3117,62	

Tableau 23. Energie requise pour l'évaporation

Pour le procédé au SSA-AQ nous avons moins d'eau à évaporer par tonne de pâte produite donc l'énergie consommée

pour l'évaporation est moins élevée que pour le procédé kraft. Ceci est causé par un rendement plus faible pour le procédé kraft.

### **6.1.3 Energie récupérée à la fournaise de récupération**

La composition de la liqueur noire résultante des cuissons est exprimé au tableau 24. La chaleur de combustion est la somme des chaleurs de combustion générées par la lignine et les sucres dans une bombe calorimétrique. Elle est calculée en fixant une valeur de 24700 KJ/Kg pour la lignine de feuillu et de 17600 KJ/Kg pour les sucres (13), donc en multipliant ces valeurs par la composition individuelle des composantes de la liqueur noire l'on obtient la chaleur de combustion de la liqueur noire. Pour une liqueur noire à 55% en contenu solide l'on peut généralement récupérer seulement 40% de la chaleur de combustion (13).

L'énergie récupérée est beaucoup plus importante pour la cuisson kraft étant donné le plus grand contenu en solide de sa liqueur noire. Pour les cuissons au SSA-AQ, l'on observe une augmentation de l'énergie récupérée si l'on diminue le rendement car ceci cause une augmentation du contenu en solide de la liqueur.

	Lignine L	Sucre Total S <sub>t</sub>	Chaleur de combustion Q <sub>c</sub> $\frac{L*24700+S_t*17600}{100}$	Chaleur récupérée Q <sub>rec</sub> 0,40*Q <sub>c</sub>	Différence Q <sub>rec</sub> -Q <sub>rec kraft</sub>
	$\frac{\text{Kg}}{100 \text{ Kg de pâte}}$	$\frac{\text{Kg}}{100 \text{ Kg de pâte}}$	$\frac{\text{MJ}}{\text{t de pâte}}$	$\frac{\text{MJ}}{\text{t de pâte}}$	$\frac{\text{MJ}}{\text{t de pâte}}$
AQ85	18,41	31,82	10147,59	4059,04	-3352,12
AQ120	22,88	39,15	12541,76	5016,70	-2394,46
AQ180	26,29	42,36	13948,99	5579,60	-1831,56
AQ240	30,55	52,10	16715,45	6686,18	-724,98
kraft	32,33	59,90	18527,91	7411,16	

Tableau 24. Energie récupérée à la fournaise de récupération

#### 6.1.4 Coût énergétique total

La chaleur totale consommée est calculée en additionnant la chaleur consommée au lessiveur et celle de l'évaporateur auxquels l'on soustrait la chaleur récupérée à la fournaise de récupération. La demande en vapeur est évaluée en divisant la chaleur totale par la chaleur latente de la vapeur à 1135.55 kPa (164.696 Psia) et 186,5 C (367,87 F) soit 1993,41 kJ/kg. Le coût de la vapeur est estimé à 8,80 \$ CAN./1000 kg (4 \$ CAN./1000 #) (35). Le procédé au SSA-AQ consomme plus de vapeur que le procédé kraft principalement à cause de son plus faible potentiel de récupération thermique. Le gain en rendement obtenu par le procédé au SSA-AQ nous donne une liqueur noire moins concentrée ce qui diminue la capacité calorifique de cette dernière. De plus la température de palier étant plus élevée de 10 C celle-ci nous amène une



dépense énergétique plus importante, comme on peut le constater au tableau 25.

	$Q_{p\grave{a}te}$	$Q_{\acute{e}vap}$	$Q_{r\acute{e}c}$	$Q_{total}$	Vapeur requisse $Q_{total} * \lambda$	Coût $Q_{total} * \lambda * 8,8\$ / 1000Kg$	Différence AQ-kraft
	$\frac{MJ}{t \text{ de p\acute{a}te}}$				$\frac{Kg \text{ vapeur}}{t \text{ de p\acute{a}te}}$	$\frac{\$ CAN.}{t \text{ de p\acute{a}te}}$	$\frac{\$ CAN.}{t \text{ de p\acute{a}te}}$
AQ85	3898,89	1709,40	-4059,04	1549,25	777,19	6,83	+5,01
AQ120	4205,19	2108,26	-5016,70	1296,75	650,52	5,72	+3,90
AQ180	4377,12	2328,04	-5579,60	1125,56	564,64	4,96	+3,14
AQ240	4740,54	2792,02	-6686,18	846,38	424,60	3,74	+1,92
kraft	4705,46	3117,62	-7411,16	411,92	206,64	1,82	

Tableau 25. Coût énergétique

## 6.2 Matière première

Les coûts en matière première se voit diminués par l'utilisation du procédé au SSA-AQ par son rendement plus élevé (Tableau 26).

Le coût du bois de bouleau étant de 140 \$CAN./t de bois sec (70 \$CAN./t de bois à 50% d'humidité) (36) l'économie générée par une augmentation du rendement n'est pas à négliger. L'économie atteint même 59,40 \$CAN./t de pâte dans le cas de la cuisson AQ85 et atteint 13,54 \$CAN./t de pâte à Kappa constant pour la cuisson AQ240.

	Rendement R $\frac{\text{Kg de pâte}}{100 \text{ Kg de bois}}$	Coûts $\frac{100 \cdot 140 \text{ \$/t de bois}}{R}$ $\frac{\text{\$ CAN.}}{\text{t de pâte}}$	Différence AQ-kraft $\frac{\text{\$ CAN.}}{\text{t de pâte}}$
AQ85	65,9	212,44	-59,4
AQ120	61,1	229,13	-42,71
AQ180	58,7	238,50	-33,34
AQ240	54,2	258,30	-13,54
kraft	51,5	271,84	

Tableau 26. Coûts du bois

### 6.3 Coûts de la liqueur de cuisson

Le coût en produits chimiques du procédé SSA-AQ est calculé en assumant que nous utilisons un système de récupération de produits chimiques Tampella-Rauma. Ce dernier est conçu pour récupérer le sulfite de sodium et le carbonate de sodium dans les conditions de cuisson au SSA-AQ (37). Le sodium est récupéré à 95% et le soufre à 92%. Les données du tableau 27 sont calculées à partir de ces données.

Le coût du sulfite est de 0,33 \$CAN./kg de produit pur (0,12 \$U.S./# à 95% de pureté) et de 0,12 \$CAN./kg de produit pur (0,0465 \$U.S./#) pour le carbonate de sodium (38). Deux possibilités se présentent tant qu'à l'approvisionnement en AQ. La première consiste à l'acheter sous forme de poudre pour un coût de 10,07 \$CAN./kg de produit pur (4 \$U.S./#) et la deuxième est de produire l'AQ à partir des liqueurs noires résiduelles de cuisson pour un coût maximal de 4,41 \$CAN/kg de produit pur (39).

Conditions de cuisson		Produits chimiques	Requis	Récupéré	Demande	Coûts SCAN. Kg pur	Coûts SCAN. t de bois	
			Kg/t de bois					
Alcali Actif Kg Na <sub>2</sub> O 100 Kg de bois	23	Na	171	162	9			
Sulfite:Alcali Actif	0,9	S	107	98	9			
Anthraquinone Kg AQ 100 Kg de bois	0,1	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	421	386	35	0,33	11,55	
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	39	49	-10	0,12	-1,20	
		AQ <sub>acheté</sub>	1	0	1	10,07	10,07	
		AQ <sub>produit</sub>				4,41	4,41	
Total :							20,42	14,76

Tableau 27. Demande en produits chimiques procédé SSA-AQ

Dans le cas du procédé kraft, l'on considère que le système de récupération des produits chimiques a une performance équivalente à celui du procédé au SSA-AQ. Le coût du sulfate de sodium est de 0,155 \$CAN./kg de produit pur (0,0585 \$U.S./#) et l'hydroxyle de sodium 0,691 \$CAN./kg de produit pur (0,26 \$U.S./# à 88% de pureté) (38). Les données du tableau 28 furent calculées à partir de ces dernières considérations.

Au tableau 29, l'on peut comparer les coûts en produits chimiques des deux procédés. Les donnés en caractères gras représentent les coûts en produits chimiques du procédé SSA-AQ où l'on utilise l'AQ<sub>produit</sub>.

Conditions de cuisson		Produits chimiques	Requis	Récupéré	Demande	Coûts \$ CAN. Kg pur	Coûts \$ CAN. t de bois
		Kg/t de bois					
Alcali Actif Kg Na <sub>2</sub> O 100 Kg de bois	15,1	Na	112	106	6		
Sulfidité (%)	25	S	19,5	17,9	1,6		
		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	86,5	79,4	7,1	0,155	1,10
		NaOH	146	140	6	0,691	4,15

Total : 5,25

Tableau 28. Demande en produits chimiques procédé kraft

	Coûts C <sub>bois</sub> \$CAN./t de bois	Rendement R kg/100kg de bois	Coûts C <sub>bois</sub> *100/R \$CAN./t de pâte	Différence AQ-kraft \$CAN./t de pâte
AQ85	20,42 14,76	65,9	31,00	+20,81
			22,34	+12,15
AQ120		61,1	33,00	+22,81
			23,95	+13,76
AQ180		58,7	34,88	+24,69
			25,26	+15,07
AQ240		54,2	37,42	+27,23
			27,23	+17,04
kraft	5,25	51,5	10,19	

Tableau 29. Comparaison des coûts en produits chimiques

Les coûts sont relativement élevés pour le procédé au SSA-AQ comparativement au procédé kraft. Le coût de l'AQ a une influence importante ainsi que la charge beaucoup plus élevée en alcali actif. Le procédé SSA-AQ requièrent 23 % d'alcali actif comparativement à 15,1% pour le procédé kraft.

#### 6.4 Productivité des procédés

Etant donné les temps de palier plus élevé du procédé au SSA-AQ, il est important de considérer la perte de productivité

qui en découle. Cette perte de productivité dû au temps de palier peut être compensée totalement ou partiellement par l'augmentation de rendement obtenu par le procédé au SSA-AQ comparativement au procédé kraft.

Le tableau 30 nous montre les temps de cuisson totaux de chacun des essais ainsi que la productivité relative de chacune des cuissons effectuées.

	Montée en température	Imprégnation	Palier	Soufflage	Total	Rendements	Productivité relative
	minute					%	
AQ85	50	30	85	60	235	65,9	114
AQ120			120		270	61,1	92
AQ180			180		330	58,7	73
AQ240			240		390	54,2	57
kraft	90	0	60	60	210	51,5	100

Tableau 30. Productivité des procédés au SSA-AQ et kraft

La productivité relative d'une cuisson SSA-AQ est calculée selon l'équation suivante :

$$Productivité_{relative} = \frac{t_{kraft}}{t} \frac{R}{R_{kraft}} \times 100 \quad [6.1]$$

où  $t$  = temps total de cuisson

$R$  = rendement

La cuisson AQ85 nous permet un gain de productivité de 14% comparativement au procédé kraft. Par contre une baisse supplémentaire de rendement nous apporte des pertes en productivité.

### 6.5 Bilan total

Le tableau 31 nous montre le bilan économique total du procédé au SSA-AQ.

	Vapeur	Bois	Produits chimiques	Total	Productivité relative
	Coût relatif au procédé kraft Scan./t de pâte produite				%
AQ85	+5,01	-59,40	+20,81	-33,58	114
			+12,15	-42,24	
AQ120	+3,90	-42,71	+22,81	-16,00	92
			+13,76	-25,05	
AQ180	+3,14	-33,34	+24,69	-5,51	73
			+15,07	-15,13	
AQ240	+1,92	-13,54	+27,23	+15,61	57
			+17,04	+5,42	

Tableau 31. Bilan économique du procédé au SSA-AQ

Si l'on fait le bilan économique total du procédé au SSA-AQ par rapport au procédé kraft, on peut conclure, selon le tableau 31, que le procédé au SSA-AQ génère une économie pour les cuissons AQ85, AQ120 et AQ180. Par contre les cuissons AQ120 et AQ180 nous amènent des pertes de productivité respectivement de 8 et 27%. La cuisson AQ85, tant qu'à elle,

augmente la productivité de 14% tout en générant une économie pouvant atteindre 42,24 \$CAN./t de pâte produite. Si l'on compare les procédés au SSA-AQ et kraft au même nombre Kappa, c'est-à-dire la cuisson AQ240, le coût de production est augmenté d'au moins 5,42 \$CAN./t de pâte produite et la productivité est considérablement diminuée (43%).

## CHAPITRE VII

CONCLUSIONS**7.1 Discrimination de modèle**

Le choix du modèle de cuisson D4C9 nous permet de conclure qu'il n'existe pas de réaction en parallèle lors de la délignification. Le mécanisme de délignification est donc composé exclusivement de réaction en série. Ceci implique qu'il est impossible d'obtenir un modèle commun pour les cuissons au SSA avec et sans AQ puisque l'AQ ne fait pas qu'ajouter des réactions en parallèle à un mécanisme au SSA.

De plus la délignification principale, qui est la première étape de ce mécanisme, est dépendante de la concentration en AQ et en ion hydroxyles. Sans AQ cette réaction n'a donc pas lieu. L'AQ modifie de façon majeure le procédé au SSA puisque son ajout transforme radicalement la chimie de délignification du procédé.

La délignification résiduelle des fragments condensés de la lignine dépend exclusivement de la concentration en ion sulfite. Aucun rôle direct de l'AQ est impliqué lors de cette



étape. Par contre la délignification résiduelle peut sembler plus rapide pour le procédé au SSA-AQ par l'action de l'AQ à la délignification principale.

A la suite de la délignification principale, les fragments de lignine peuvent être solubilisés directement par l'action des ions sulfites ou condensés avant d'être à leur tour solubilisés. Le mécanisme de délignification nous amène donc deux voies possibles.

## **7.2 Dissolution des sucres**

Le modèle empirique utilisé lors de l'étude de la dissolution des sucres s'est avéré beaucoup moins précis que le modèle de délignification. Ce modèle est composé d'une équation linéaire d'ordre 3 dont on obtient les paramètres par régression multiple plutôt que sur un système d'équation basé sur un mécanisme de réaction.

Cette méthode nous donne un modèle moins près de la réalité et du même coup moins précis. C'est pourquoi nous recommandons d'effectuer une étude sur les réactions chimiques de la cellulose et des hémicelluloses à pH intermédiaire ( $7 < \text{pH} < 12,5$ ) avec ou sans la présence d'ion sulfite et d'AQ.

Cette étude permettrait la mise au point d'un modèle de réaction basé sur la cinétique et les mécanismes de réactions

de la cellulose et des hémicelluloses. Ce dernier serait beaucoup plus précis que celui obtenu par moindre carré sur une équation linéaire d'ordre 3.

### **7.3 Optimisation du procédé**

#### **7.3.1 Conditions optimales**

La rétention des sucres dans la pâte fut optimale pour l'alcali actif le plus élevé (23%). Le rapport sulfite : alcali actif de 0,9 : 1 nous donne une bonne rétention ainsi qu'une vitesse de délignification optimale. Une augmentation de la température diminue légèrement la rétention des sucres mais augmente considérablement la vitesse de délignification, c'est pourquoi la température maximale de palier (180 C) est considérée comme étant optimale. Un pourcentage d'AQ de 0,1% est suffisant pour obtenir un bon effet catalytique sur la vitesse de délignification.

#### **7.3.2 Propriétés papetières**

L'ajout d'AQ a permis d'obtenir des pâtes dont la longueur de rupture est améliorée de 8% et l'indice d'éclatement de 15% comparativement aux pâtes produites sans AQ pour un même rendement. Il n'y a pas de variation significative pour l'indice de déchirure.

Comparativement aux pâtes sans AQ, les cuissons avec AQ se sont avérées plus sélectives. Pour un même rendement le nombre Kappa est moins élevé (environ 10 points) ce qui nous donne un pourcentage de lignine dans la pâte également moins élevé.

La vitesse de délignification est considérablement augmentée par l'ajout d'AQ. Pour obtenir un même nombre Kappa ou un même rendement le temps de cuisson est diminué de moitié avec de l'AQ.

Si l'on compare le procédé kraft au procédé au SSA-AQ de bouleau blanc on constate qu'il est possible d'obtenir des pâtes ayant des propriétés mécaniques supérieures ou égales aux pâtes kraft avec un rendement beaucoup plus élevé (jusqu'à 10,5 points). Dans ce cas ci le nombre Kappa est largement supérieur pour le procédé au SSA-AQ. Ce type de pâte pourrait donc être destiné pour des utilisations dont les propriétés optiques sont de moindres importances.

A un nombre Kappa constant le procédé SSA-AQ nous donne de meilleures propriétés physiques pour un temps de cuisson quatre fois plus élevé.

Malgré leurs nombres Kappa élevés, les cuissons au SSA-AQ ont une blancheur supérieure aux pâtes kraft soit respectivement 48-58% ISO et 20-30% ISO. Donc si l'on utilise la pâte écrue au SSA-AQ plutôt qu'une pâte kraft nous obtenons

une blancheur supérieure pour le produit final. L'opacité est équivalente dans les deux cas.

#### **7.4 Considérations économiques**

L'énergie thermique requise pour le procédé SSA-AQ est semblable à celle requise lors de cuisson kraft. Les différences principales économiquement parlant se situent principalement au niveau du coût en matière première (bois) et du coût de la liqueur de cuisson.

L'augmentation de rendement par le procédé SSA-AQ nous amène une économie importante de bois qui peut atteindre 59,40 \$CAN./t de pâte mais cette économie est diminuée par le coût plus élevé de la liqueur de cuisson. De plus les temps élevés de cuisson pour le procédé SSA-AQ nous amènent des pertes en productivité lorsque le rendement devient inférieur à 65%. Le coût de la liqueur de cuisson dépasse l'économie en bois seulement à un rendement inférieur à 58%, par contre des pertes de productivité sont observés si le rendement atteint 61% ou moins.

Le procédé au SSA-AQ peut être plus rentable que le procédé kraft avec une augmentation de productivité pour des cuissons dont le rendement est autour de 65%. Dans ce cas-ci l'économie peut atteindre 42,24 \$CAN./t de pâte avec une augmentation de productivité de 14%. Par contre ce type de

pâte à un nombre Kappa de plus du double de son homologue kraft ce qui peut entraîner des coûts supplémentaires au blanchiment. Donc ce type de pâte peut être utilisé dans le cas où les propriétés optiques du produit final sont moins importantes puisque les propriétés mécaniques sont équivalentes ou supérieures au procédé kraft.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) Holton, Hutch (1977). Soda additive softwood pulping: a major new process. Pulp & Paper Canada, 78(10), p. T218-T223.
- (2) Fleming, B.I., Kubes, G.J., Macleod, J.M., Bolker, H.I. (1978). Soda pulping with anthraquinone. - A mechanism. Tappi, 61(6), p. 43-46.
- (3) Kawasaki Kasei Chemicals Ltd., Research & Development Dept. (1986). Modern feature of cooking with the quinone additive. Japan Pulp & Paper, July 1986, p. 59-68.
- (4) Waller, M.H., Eyike, Y.N. (1983). Soda anthraquinone pulping of Loblolly Pine: Kinetic study. Journal of the Pulp and Paper Science, 9(3), p. TR83-TR85.
- (5) Burazin, M.A., McDonough, T.J. (1988). Building a mechanistic model of kraft-anthraquinone pulping kinetics. Tappi, 71(3), p. 165-169.
- (6) Ressources et industries forestières portrait statistique 1990. Ministère de l'énergie et des ressources, Gouvernement du Québec (1990).

- (7) Koran, Zoltan (1989). Different processes can be used to enhance hardwood quality. Pulp and Paper Canada, 90(2), p. 18-20.
- (8) Casey, J.P. (1980). Pulp and paper chemistry and chemical technology. 3e ed., volume 1, New-York, John Wiley & Sons, p. 30.
- (9) Fengel, Dietrich (1984). Wood: Chemistry, Ultrastucture, Reactions. New-York, W. de Gruster, p. 25-29 et 62-65.
- (10) Sjostrom, Eero (1981). Wood chemistry: Fundamentals and Applications. New-York, Academic Press, p. 110-148.
- (11) Kettunen, J., Virkola, N.-E., Yrjala, I. (1979). The effect of anthraquinone on neutral sulphite and alkaline sulphite cooking of pine. Paperi ja Puu, 11, 685-700.
- (12) MacLeod, J.M. (1986). Alkaline sulfite-anthraquinone pulp from aspen. Tappi, 69(8), p. 106-109.
- (13) Kocurek, M.J., Ingruber, O.V., Wong, A. (1985). Pulp and paper manufacture : Sulfite science and technology. v.4, Joint Textbook Committee of the paper industry of the United States and Canada, p. 250-260.

- (14) Ojanen, E., Tulppala, J., Virkola, N.-E. (1982). Neutral sulphite anthraquinone (NS-AQ) cooking of pine and birch wood chips. Paperi ja Puu, 8, p. 453-464.
- (15) McDonough, T.J., Van Druden, V.J., Paulson, T.W. (1985). Sulphite-anthraquinone pulping of southern pine for bleachable grades. Journal of Pulp and Paper Science, 11(6), p. J167-J176.
- (16) McLeod, J.M. (1987). Alkaline sulphite-anthraquinone pulps from softwoods. Journal of Pulp and Paper science, 13(2), p. J44-J49.
- (17) Gellerstedt, G. (1976). The reaction of lignin during sulfite pulping. Svensk Papperstidn, 79(16), p. 537-547.
- (18) Gellerstedt, G., Gierer, J. (1968). Reactions of lignin during neutral sulfite pulping. Acta Chem. Scand., 22, p. 2510.
- (19) Suckling, Ian D. (1988). Enhanced cleavage of  $\beta$ -Aryl ether bonds in lignin model compounds during sulphite-anthraquinone pulping. Journal of Wood Chemistry and Technology, 8(1), 43-71.
- (20) Hise, R.G., Seyler, D.K., Chen, C.-L., Gratzl, J.S. (1987). Oxidative-Hydrolytic processes in alkaline pulping. Proceeding of Fourth Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry, Paris, Vol. 1, p.391-398.



(2a1) Cameron, D.W., Farrington, A., Nelson, P.F., Raverty, W.D., Samuel, E.L., Vanderhoek, N. (1982). The effect of quinonoid and hydroquinonoid derivates in NSSC pulping. Appita, 35(4), p. 307-315.

(21) Eagle, A.J., McDonough, T.J. (1988). A kinetic study of high yield AQ-Sulphite pulping of Loblolly Pine. Appita, 41(2), p. 141-145.

(22) McDonough, T.J. (1987). The kinetics of residual delignification in sulfite-anthraquinone pulping of southern pine. Tappi Pulping Conference, Washington, novembre 1987, P. 623-628.

(23) Keskin, A., Kubes, G.J. (1990). Kinetics of neutral sulfite semichemical-anthraquinone pulping. 40e congrès de génie chimique, Halifax, juillet, 15 pages.

(24) Effland, M.J. (1977). Modified procedure to determine acid insoluble lignin in wood and pulp. Tappi, 60(10), p. 143-144.

(25) Box, G.E.P., Hill, W.J. (1967). Discrimination among mechanistic models. Technometrics, 9, 57-71.

(26) Draper, N. R., Smith, H. (1966). Applied regression analysis. New-York, Wiley.

- (27) Wearing, J.T. (1986). Formation of screen rejects in sulphite-anthraquinone pulping controlled by chip thickness. Journal of Pulp and Paper Science, 12(4), J115-J119.
- (28) Wandelt, Pawel (1990). Effect of quinone additives on neutral sulphite cooking of pine. Paperi ja Puu-Paper and Timber, 72(9), p. 884-890.
- (29) Mohlin, U.B. (1980). Latency in thermomechanical pulps. Contribution of the various pulp fractions. Tappi, 63(3).
- (30) Adamson, Arthur W. (1979). A textbook of physical chemistry. 2ième édition, Academic press, New York, p. 618.
- (31) Rydholm, S.A. (1965). Pulping processes. Interscience Publishers, p. 1158-1159.
- (33) Lachenal, D., de Choudens, C., Monzie, C. (1979). Cuisson soude-Anthraquinone : 1. Cas des bois feuillus. A.T.I.P., 33(5), p. 213-220.
- (34) Holman, J.P. (1986). Heat Transfer. McGraw-Hill Book Company, New York, p.635-639.
- (35) Ressources industrielles.
- (36) Tenamex consulting inc.

- (37) Hauki, T., Reilama, I. (1984). The chemical cycle and recovery of chemicals in NS-AQ pulping. Pulp & Paper Canada, 85(5), p. T120-T123.
- (38) Chemical Marketing Reporter (1990). 237(24), p. 34-43.
- (39) Dimmel, D.R., Bozell, J.J. (1991). Pulping catalysts from lignin. May 1991, p.239-241.